N° D'ORDRE : 53

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(PHYSIQUE SUPÉRIEURE)

PAR

C. BARBIER

Étude de liaisons hydrogène et de phénols substitués par résonance magnétique nucléaire

soutenue le 2 mars 1962 devant la commission d'examen

MM. J. JANIN..... *Président.*
R. GRANDMONTAGNE
ASCH..... *Examinateurs.*
G. J. BÉNÉ.....

PUBLIÉE PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1962, Vol. XVII, n° 2, p. 1 à 44.

PARIS

N° D'ORDRE : 53

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(PHYSIQUE SUPÉRIEURE)

PAR

C. BARBIER

Étude de liaisons hydrogène et de phénols substitués par résonance magnétique nucléaire

soutenue le 2 mars 1962 devant la commission d'examen

MM. J. JANIN..... *Président.*
R. GRANDMONTAGNE
ASCH..... *Examinateurs.*
G. J. BÉNÉ.....

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PUBLIÉE PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1962, Vol. XVII, n° 2, p. 1 à 44.

PARIS

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, ✲ O., ⚜, ⚜, ◎ C., ✠.
DOUIN, ✲ O., ⚜, ◎ C.
MOUSSA.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, ✲, ◎ O., Correspondant de l'Institut.
DE LARAMBERGUE, ◎ A.
MM. DOEUVRE, ✲, ◎ O.
SOLLAUD, ✲, ◎ C.
MENTZER, ◎.
MOUSSA.

Doyen.

M. GAUTHIER H., ◎.

Assesseur.

M. BRACONNIER.

Professeurs.

MM.
LONGCHAMBON, ✲ O., ⚜, ⚜, ◎ C., ✠, Minéralogie.
DÉJARDIN, ✲ O., ◎ O., ⚜, Physique générale.
DOUIN, ✲ O., ⚜, ◎ C., Botanique.
EYRAUD H., ✲, ◎, O. Calcul différentiel et intégral.
COURTY, ◎ O., Chimie-Physique.
PRETTRE, ✲ O., ◎ O., Chimie industrielle.
KÜHNER, ✲, ◎ O., Microbiologie et Mycologie.
MALÉCOT, ◎ O., Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMÉRAS, ◎ O., Chimie.
COLONGE, ✲, ◎ O., Chimie organique.
FLANDRIN, ◎ O., Géologie appliquée.
JANIN, ◎ O., Physique expérimentale.
BERNARD, ◎ O., Physique industrielle.
DUFAY J., ✲, ◎ C., Astronomie.
NIGON, ◎, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER H., Géologie.
VIRET, ✲, ◎ O., Géologie.
WAUTIER, ◎, Zoologie.
CHOPIN, Chimie biologique.
CUEILLERON, ◎, Chimie.
BRACONNIER, Mathématiques.
EYRAUD Ch., Chimie physique appliquée.
JAFFARD, Méthodes mathématiques de la Physique.
SARAZIN, Physique nucléaire.
BOIDIN, Botanique.
PÉRÈS, ◎, Physiologie.

Professeurs sans chaire.

MM.
BOUTILLIER, Minéralogie.
MESNARD, Physique.
DREUX, Chimie organique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
LAFOUCRIÈRE, Physique nucléaire.
TEICHNER, Chimie industrielle.
GAUME, ◎, Physique.
MERLIN, Chimie M. P. C.
PACHECO, Chimie biologique.
PAVANS DE CECCATTY, Zoologie.
PHILBERT, Physique nucléaire.

Maîtres de Conférences.

MM.
DEPRAZ, ◎ O., Physique nucléaire.
FÉRON, Mathématiques.
BERSILLON, Physiologie végétale S.P.C.N.
DAVID L., Géologie.
GAUTHIER J., Chimie.
LAFORGUE, Physique.
LEGAY, Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN, Physique S.P.C.N.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
Mlle MAITROT, Physique.
CHANEL, Psychophysiologie.
ASCH, Physique.
DUFAY M., Physique.
GINET, Zoologie.
MAURY, Mathématiques.
MICHEL, Minéralogie.
Mme ERICSON, Physique générale.
GEVIN, Géologie.
PONASSE, Mathématiqnes.
MARTEL, Mathématiques.
LEFEBVRE, Mathématiques.
D'INCAN, Physique.

Maîtres de Conférences adjoints.

MM. PIERRON, Chimie.
LEMONDE, Physique.

Secrétaire Principal honoraire.

M. ROUX, ◎ O.

Secrétaire Principal.

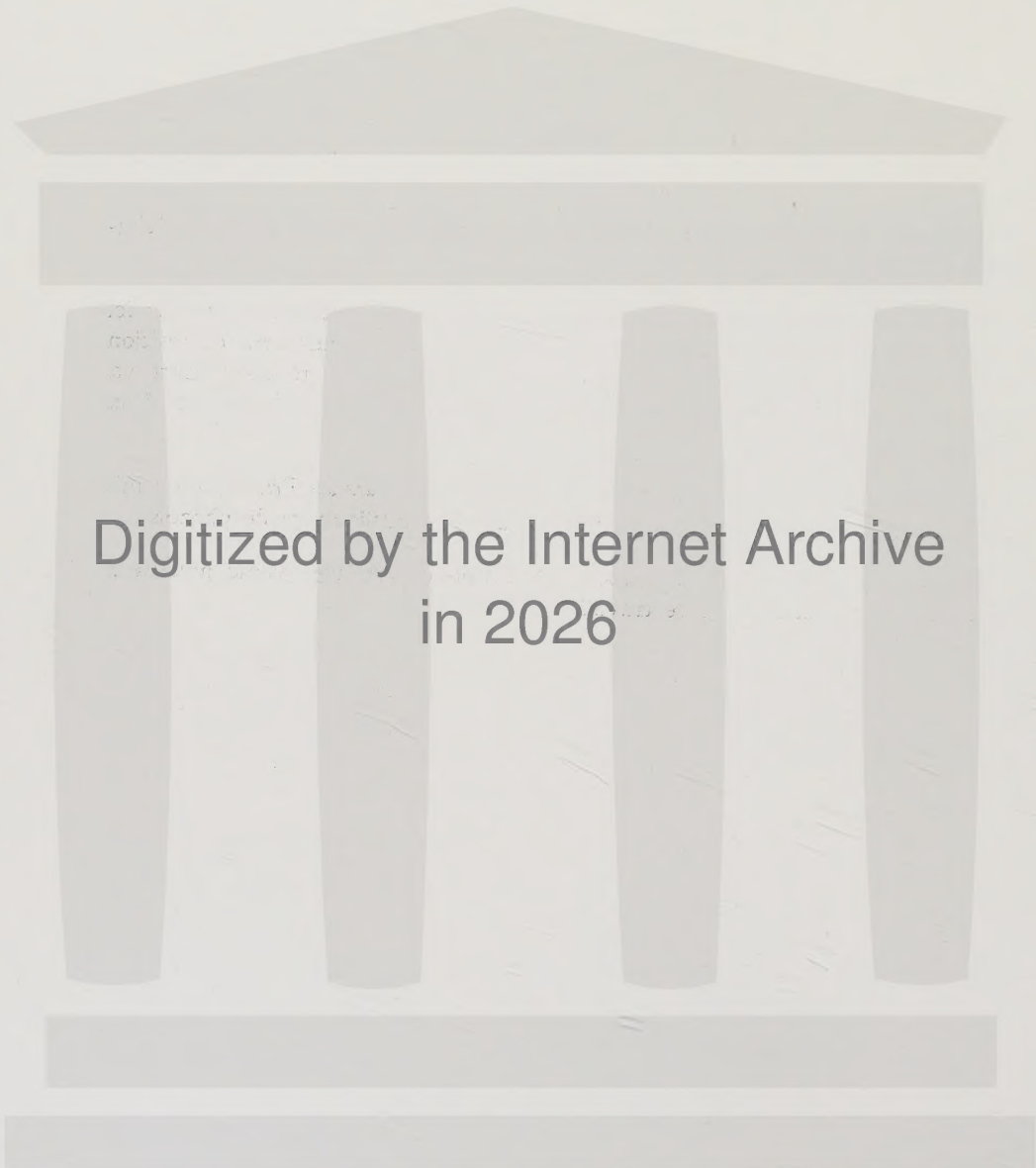
M. BURNET.

Ce travail a été effectué au laboratoire de spectrographie hertzienne de l'Université de Genève.

Que M. le professeur BÉNÉ, directeur de ce laboratoire, veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour les moyens qu'il a mis à ma disposition et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer. Ma reconnaissance va également à M. DELMAU dont les conseils et les encouragements m'ont été d'un précieux secours.

Je tiens aussi à remercier M. PARC, de l'*Institut Français du Pétrole*, qui a mis obligeamment à ma disposition un remarquable échantillonnage de phénols.

Enfin, je remercie l'*Institut Français du Pétrole* d'avoir bien voulu prendre à sa charge la publication de ce travail.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0042

SOMMAIRE

INTRODUCTION 2

I. PROPRIÉTÉS DES ATOMES ET DES MOLÉCULES DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE 2

1. Diamagnétisme 3

a. Diamagnétisme atomique. Théorème de Larmor. — *b*. Diamagnétisme moléculaire.

2. Le paramagnétisme. Principe de la résonance 4

a. Paramagnétisme électronique. — *b*. Paramagnétisme nucléaire.

II. CHAMPS LOCAUX AU NIVEAU DES NOYAUX 8

1. Interaction magnétique dipolaire 9

2. Blindage magnétique dû aux électrons 9

3. Interaction de spin par couplage électronique 10

III. BLINDAGE ET DÉPLACEMENT CHIMIQUE 10

1. Blindage électronique dans les atomes 10

2. Blindage nucléaire dans les molécules 11

3. Contributions locales au blindage du noyau dans une molécule 12

a. Terme de diamagnétisme. — *b*. Correction paramagnétique. — *c*. Interactions entre atomes voisins. — *d*. Effet de cycle dans les composés aromatiques.

IV. APPLICATIONS CHIMIQUES DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE 17

Couplage indirect spin-spin 19

V. REPÉRAGE DES RAIES DE RÉSONANCE 21

1. Méthode du standard externe 21

Correction de susceptibilité.

2. Méthode du standard interne 25

VI. PARTIE EXPÉRIMENTALE 25

1. Anisotropie diamagnétique du benzène 25

Le benzène dans un solvant inerte. Effet de cycle.

2. Effet de cycle chez les carbures aromatiques substitués 29

a. Effet de cycle sur les protons aromatiques. — *b*. Effet de cycle sur les substituants.

3. Liaison hydrogène 31

a. Faits expérimentaux. — *b*. Durée de vie moyenne des liaisons hydrogène et effet d'échange de protons. — *c*. Interprétation des déplacements de liaisons hydrogène en R. M. N.

4. Étude des phénols 34

Phénol n° 1. Diméthyl 3-4 cyclohexyl 2 phénol. — Phénol n° 2. Diméthyl 3-4 cyclohexyl 6 phénol. — Phénol n° 3. Diméthyl 3-4 cyclohexyl 5 phénol. — Phénol n° 4. Dicyclohexyl 2-6 méthyl 4 phénol. — Phénol n° 5. Dicyclohexyl 2-5 méthyl 4 phénol. — Phénol n° 6. Diméthyl 2-4 cyclohexyl 5 phénol. — Phénol n° 7. Dyméthyl 2-4 cyclohexyl 5 phénol.

CONCLUSION 44

BIBLIOGRAPHIE 44

INTRODUCTION

Beaucoup de noyaux joignent à leurs propriétés électriques des propriétés magnétiques. L'existence de moments nucléaires avait été avancée par PAULI afin d'expliquer la structure hyperfine des spectres optiques dès 1924 ; toutefois les moments nucléaires sont extrêmement faibles et le magnétisme nucléaire qui doit apparaître lorsque ces moments s'orientent sous l'action d'un champ extérieur est lui aussi extrêmement faible. Ce magnétisme est très difficile à déceler par les méthodes classiques — expériences à très basses températures ; il a fallu le biais des expériences de « résonance magnétique nucléaire » pour que RABI parvienne — en 1939 — à le mettre en évidence dans les jets atomiques ou moléculaires, BLOCH et PURCELL — en 1945 — dans la matière à l'état condensé.

Le comportement des moments nucléaires dépend du champ local qui leur est appliqué. Certes ce champ comprend essentiellement le champ extérieur, mais il dépend aussi de l'environnement chimique du noyau considéré. Grâce à cette dépendance, les spectres de résonance magnétique permettront une étude des structures moléculaires et des effets de voisinage.

I. PROPRIÉTÉS DES ATOMES ET DES MOLÉCULES DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

La résonance magnétique est basée sur le comportement d'un dipôle placé dans un champ magnétique. La notion de susceptibilité magnétique nous sera donc très utile.

L'induction magnétique $\vec{B}$ est reliée au champ appliqué $\vec{H}$ par la relation :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

M : intensité d'aimantation ou moment magnétique par unité de volume. Pour les substances non ferromagnétiques, tant que H/T est petit, ce moment est proportionnel au champ H :

$$\vec{M} = \chi_v \vec{H}$$

χ_v ne dépend que du corps étudié, c'est la susceptibilité par unité de volume.

Si χ_v est positif, la substance est paramagnétique.

Si χ_v est négatif, la substance est diamagnétique.

En règle générale, sont paramagnétiques les corps possédant des électrons non appariés.

La plupart des substances sont diamagnétiques ; même les substances paramagnétiques possèdent un diamagnétisme sous-jacent, leur susceptibilité totale n'étant positive que parce que la contribution de spin électronique est supérieure au terme diamagnétique.

On définit une susceptibilité magnétique moléculaire :

$$\chi_M = \frac{M\chi_v}{d} = M\chi$$

χ : susceptibilité par gramme ;
M : poids molaire ;
d : densité.

Nous étudierons successivement :

— le diamagnétisme atomique ;
— le diamagnétisme moléculaire ;
— le paramagnétisme d'origine électronique ;
— le paramagnétisme d'origine nucléaire.

1. Diamagnétisme.

a. Diamagnétisme atomique. Théorème de Larmor.

Considérons le comportement d'atomes libres dans un champ magnétique. Écrivons l'équation du mouvement d'un électron dans un champ électrique (attraction du noyau) et magnétique (celui que nous appliquons).

$$m\frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{e}{c}\cdot\frac{dr}{dt}\,\mathrm{H} - e\,\mathrm{E} \qquad [1]$$

Le vecteur H est une constante.

Le champ électrique a son origine au centre ; si nous prenons le noyau pour origine, E est parallèle à r.

Écrivons maintenant l'équation du mouvement de l'électron par rapport à un système de coordonnées tournant avec une vitesse angulaire ω dans un champ magnétique nul.

L'équation différentielle du mouvement par rapport au système tournant sera :

$$m\frac{d^2r}{dt^2} + 2\left(\omega\frac{dr}{dt}\right) + \omega(\omega r) = -e\,\mathrm{E} \qquad [2]$$

Pour de petites valeurs de ω on peut négliger le dernier terme du premier membre. En comparant avec l'équation [1], nous voyons que, si H n'est pas trop grand, l'équation [2] est identique à celle d'un électron — soumis seulement à un champ électrique — par rapport à un système tournant avec a vitesse angulaire ω :

$$\omega = \frac{e\mathrm{H}}{2mc} \qquad \text{ou fréquence de précession de Larmor}$$

Si l'électron se déplace de telle façon que sa vitesse angulaire soit nulle par rapport au système de référence fixe, en l'absence de champ magnétique, alors il semblera avoir une vitesse angulaire $-\omega$ par rapport au système tournant. Ainsi l'effet du champ magnétique est de superposer une vitesse angulaire $e\mathrm{H}/2mc$ à l'ensemble du système. Les spins nucléaires se comportent de façon identique.

Comme conséquence de la rotation autour de la direction du champ magnétique, les électrons donnent naissance à un moment magnétique.

Soit un électron à une distance r du centre, faisant un angle θ avec la direction du champ appliqué H. L'axe de rotation sera parallèle à H et par suite l'électron crée un courant :

$$-\frac{e^2\mathrm{H}}{4\pi mc}$$

L'aire limitée par ce courant est :

$$\pi r^2 \sin^2\theta$$

d'où un moment magnétique :

$$-\frac{e^2\mathrm{H}r^2\sin^2\theta}{4mc^2}$$

de direction opposée au champ : *diamagnétisme.*

Pour avoir le moment total, il faut multiplier cette dernière expression par la probabilité de trouver un électron avec ces valeurs de r et θ et intégrer sur tout l'espace :

$$\text{Moment total} = -\frac{e^2\mathrm{H}}{6mc^2}\sum_i \overline{r_i^2}$$

$\overline{r_i^2}$ = carré moyen du rayon pour le i^e électron.

La susceptibilité diamagnétique molaire sera :

$$\chi_M = \frac{-N e^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2}$$

Cette formule n'est pas suffisante si l'atome ou l'ion possède un électron non apparié ou n'a pas de symétrie sphérique.

b. Diamagnétisme moléculaire.

La théorie est ici plus compliquée. En effet, dans une molécule dont les noyaux seraient considérés comme fixes, les courants électroniques induits vont dépendre de la direction du champ appliqué. La susceptibilité diamagnétique pourra donc être anisotrope. Toutefois, dans les liquides et les gaz, les molécules tournent rapidement sur elles-mêmes et l'on n'observe que la valeur moyenne de leur diamagnétisme.

Bien qu'il n'y ait plus symétrie sphérique, le calcul précédent peut encore s'appliquer si le potentiel électrostatique possède un axe de symétrie parallèle au champ. Ceci est réalisé pour les atomes et les molécules linéaires dans un état Σ si le champ magnétique est dirigé suivant l'axe de la molécule. Le nuage électronique tournera librement autour de cet axe avec la vitesse angulaire. $eH/2mc$ et, de la même façon que dans le cas de l'atome, on trouve :

$$\chi_M^z = -\frac{N e^2}{4mc^2} \sum_i \overline{(x_i^2 + y_i^2)}$$

z : direction parallèle au champ.

Un défaut de symétrie de la répartition électronique autour de la direction du champ empêchera la libre circulation des électrons et, par suite, diminuera le diamagnétisme total.

En mécanique quantique, cela s'interprète par le fait que le champ magnétique est capable de faire un mélange de la fonction d'onde de l'état fondamental avec celles de quelques états excités. Il en résulte un abaissement du niveau d'énergie correspondant à la diminution de la susceptibilité diamagnétique totale.

L'expression de la susceptibilité peut être remplacée par la formule de Van Vleck que nous écrirons sous forme simplifiée (15) :

$$\chi_M = -\frac{N e^2}{4mc^2} \sum_i \overline{x_i^2 + y_i^2} + A$$

Le terme A est un terme de paramagnétisme qui correspond à une certaine anisotropie de la molécule.

Si :
$$A > + \frac{N e^2}{4mc^2} \sum_i \overline{x_i^2 + y_i^2}$$

le corps est paramagnétique.

2. Le paramagnétisme. Principe de la résonance.

a. Paramagnétisme électronique.

La paramagnétisme se manifeste par l'apparition d'un moment magnétique M sous l'action d'un champ appliqué continu H_0 tel que la susceptibilité $\chi = M/H$ est dans une large part indépendante de H et inversement proportionnelle à la température absolue (loi de Curie) (tant que H/T est petit).

On rencontre le paramagnétisme électronique dans tout atome ou molécule qui possède un moment magnétique permanent orbital ou de spin. Sont paramagnétiques :

1) Tous les atomes et molécules possédant un nombre impair d'électrons, de sorte qu'un électron célibataire lui confère un moment magnétique non nul. Exemples :
— atomes de sodium libres,
— oxyde nitrique gazeux NO,
— radicaux libres organiques, tels que le triphénylméthyle ;
2) Tous les atomes et ions libres avec une couche interne incomplète : éléments de transition, terres rares, actinides ;
3) De plus il faut citer certains composés ayant un nombre pair d'électrons tels que l'oxygène moléculaire et les radicaux doubles organiques ;
4) Les métaux : c'est un paramagnétisme dû aux électrons de conduction.

Théorie quantique.

Nous ne reviendrons pas sur la théorie classique de Langevin. La théorie quantique suppose que, dans un atome, les électrons de valence ou ceux d'une couche interne incomplète ont un moment cinétique résultant $\vec{J}$ provenant d'un moment cinétique orbital $\vec{L}$ et d'un spin de rotation des électrons sur eux-mêmes $\vec{S}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

A chacun de ces moments cinétiques est associé un moment magnétique.

Moment orbital.

Soit P_L le moment cinétique orbital d'un électron décrivant à la fréquence ν une orbite de surface s. Il a pour valeur :

$$P_L = mvr \qquad m : \text{masse de l'électron}$$
$$P_L = m\,2\pi\nu r^2 = 2ms\nu$$

Quant au moment magnétique, il s'écrit :

$$\mu_L = \frac{e}{2m} P_L$$

La charge de l'électron étant négative, P_L et μ_L sont de sens contraires. D'autre part, P_L peut s'exprimer en fonction du nombre quantique orbital L par :

$$P_L = \sqrt{L\,(L+1)}\; h/2\pi$$

d'où la valeur du moment magnétique :

$$\mu_L = \frac{eh}{4\pi m}\sqrt{L\,(L+1)} = \mu_B\sqrt{L\,(L+1)}$$

μ_B étant le magnéton de Bohr.

Il existe un deuxième mécanisme producteur de moment ajoutant ses effets à ceux de l'orbite, c'est le spin de l'électron.

Moment de spin.

Ce moment P_s s'écrit : $$P_s = \sqrt{S\,(S+1)}\;\frac{h}{2\pi}$$

S étant le nombre de spin.

A ce moment angulaire est associé un moment magnétique de spin :

$$\mu_s = \frac{e}{m} P_s$$

$$\mu_s = \frac{eh}{2\pi m} \sqrt{S(S+1)}$$

Lorsque le champ extérieur est assez faible pour ne pas découpler L et S, sous l'action de ce champ H_0, il y a orientation des moments magnétiques par rapport au champ. L'atome pourra alors occuper $2J + 1$ niveaux d'énergie également espacés de :

$$\Delta W = g \mu_B H_0$$

où g est le facteur de Landé :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Une onde électromagnétique de fréquence ν peut produire des transitions entre ces niveaux sous la condition :

$$h\nu = \Delta W = g \mu_B H_0$$

C'est le principe même de la résonance magnétique électronique.

Dans le cas d'un électron célibataire et d'une contribution nulle de l'orbite :

$$g = 2{,}0029$$

et on trouve que la fréquence de résonance est :

$$\nu = 10\,000 \text{ Mc/s} \qquad (\lambda = 3 \text{ cm})$$

pour $H_0 = 3\,600$ Gs.

b. Paramagnétisme nucléaire.

De nombreux noyaux possèdent un moment cinétique de rotation sur eux mêmes, dont la valeur est :

$$P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

I, spin nucléaire, peut être entier ou demi-entier.

Au moment cinétique du noyau est associé un moment magnétique M colinéaire, qui lui est relié par la relation :

$$\frac{M}{P} = \gamma$$

γ : rapport gyromagnétique, est une constante caractéristique du noyau étudié.

Le moment magnétique nucléaire, tout comme celui qu'on a coutume d'attribuer à l'électron, crée un paramagnétisme de même nature que le paramagnétisme électronique mais beaucoup plus petit.

Calcul de la susceptibilité paramagnétique.

La loi de Boltzmann donne la répartition des noyaux dans chaque état d'énergie possible.

Ainsi la population de chaque sous-niveau de nombre quantique magnétique m par centimètre cube $N(m)$ est :

$$N(m) = \frac{N}{2I+1} \exp - \frac{W}{KT}$$

$$N(m) = \frac{N}{2I+1} \exp\left(\frac{m\mu H_0}{IKT}\right)$$

Soit :

$$N(m) \simeq \frac{N}{2I+1}\left(1 + \frac{m\mu H_0}{IKT}\right)$$

car $\frac{\mu H_0}{KT}$ est petit.

Le facteur de proportionnalité $\frac{N}{2I+1}$ est tel que la population totale dans les $2I+1$ sous-niveaux soit :

$$\sum_{m=-I}^{m=+I} N(m) = N$$

Le moment magnétique par centimètre cube $\mathcal{M}$ sera donc :

$$\mathcal{M} = \sum_{-I}^{+I} N(m) \frac{m\mu}{I}$$

$$\mathcal{M} = \sum_{-1}^{+1} \frac{N m\mu}{(2I+1)I}\left(1 + \frac{m\mu H_0}{IKT}\right)$$

$$\mathcal{M} = \frac{N\mu}{I(2I+1)} \sum_{m=-I}^{m=+I}\left(m + \frac{m^2\mu H_0}{IKT}\right)$$

$$\sum_{m=-I}^{m=+I} m = 0 \qquad \text{d'où} \qquad \mathcal{M} = \frac{N\mu^2 H_0}{I^2(2I+1)KT} \sum_{m=-I}^{m=+I} m^2$$

$$\sum_{m=-I}^{m=+I} m^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1)$$

par suite :

$$\mathcal{M} = \frac{N\mu^2(I+1)}{3IKT} H_0$$

La susceptibilité statistique χ_0 est donc :

$$\chi_0 = \frac{\mathcal{M}}{H_0} = \frac{N\mu^2(I+1)}{3IKT} = \frac{NM^2}{3KT}$$

nous retrouvons la formule de Langevin mais le moment magnétique M qui entre en jeu est maintenant le moment nucléaire :

$$\chi_0 = \frac{NM^2}{3KT} = \frac{N\mu^2(I+1)}{3IKT}$$

Dans le cas du proton $I = \frac{1}{2}$, donc $2I + 1 =$ deux orientations distinctes telles que :

$$\text{Proj}_{oz}P = \frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right) \qquad \text{et} \qquad -\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$$

Comme le moment cinétique, le moment magnétique ne pourra prendre dans le champ que deux orientations, auxquelles correspondent deux valeurs de l'énergie : $W_{1/2}$ et $W_{-1/2}$:

$$W_{1/2} = -\vec{H}_0 \frac{\text{Proj}_{oz}}{2} \vec{\mu} \qquad \text{or} \qquad \frac{\mu}{P} = \gamma$$

donc :

$$W_{1/2} = -H_0\gamma \frac{h}{4\pi}\left(m = \frac{1}{2}\right)$$

$$W_{-1/2} = H_0\gamma \frac{h}{4\pi}\left(m = -\frac{1}{2}\right)$$

Entre ces états quantifiés, il existe un écart énergétique :

$$\Delta W = W_{1/2} - W_{-1/2} = H_0 \frac{h}{2\pi}\gamma$$

Et nous pourrons induire des transcriptions entre ces états lorsque nous disposerons d'une fréquence ν telle que $\Delta W = h\nu$:

$$h\nu = H_0 \frac{h}{2\pi}\gamma$$

soit :

$$\omega = \gamma H_0$$

La fréquence de résonance est donc proportionnelle au champ H_0.
Pour le proton :

$$\mu = 1{,}42 \cdot 10^{-23} \text{ erg/Gs}$$

si $H_0 = 10\,000$ Gs :

$$\nu = 42{,}6 \text{ Mc/s}$$

II. CHAMPS LOCAUX AU NIVEAU DES NOYAUX

Jusqu'à présent nous avions supposé le noyau isolé dans un champ magnétique extérieur H_0. En fait cette condition n'est jamais réalisée ; le champ qui intervient dans la relation fondamen-

tale $\omega = \gamma H$ n'est pas le champ extérieur appliqué H_0 mais le champ local à l'endroit du noyau engagé dans les atomes ou les molécules. Ce champ local est la résultante de plusieurs contributions :

a) Champ appliqué, auquel s'ajoute le champ « démagnétisant » qui apparaît par suite de l'aimantation de la substance.

b) Champ créé par les moments magnétiques voisins d'origine nucléaire ou électronique : « Phénomène d'interaction magnétique dipolaire ».

c) Champ de diamagnétisme créé par les orbites électroniques lorsqu'elles sont soumises à un champ extérieur : « Phénomène de blindage des noyaux par les électrons environnants ».

d) Champ créé à l'endroit du noyau par les autres noyaux de la même molécule, par l'intermédiaire du couplage entre électrons, généralement appelé « Interaction de spin par couplage électronique ».

1. Interaction magnétique dipolaire.

Dans les solides, les noyaux sont en moyenne fixes les uns par rapport aux autres. Le champ magnétique à l'endroit d'un noyau sera donc modifié par celui que créent les moments magnétiques des noyaux voisins.

Prenons deux noyaux, à une distance R, la valeur du champ d'interaction peut être comprise entre $+ 2\mu/R^3$ et $- 2\mu/R^3$, soit environ 57 Gs dans le cas des protons distants de 1 Å. Ainsi, si la distribution des noyaux est isotrope, les différents noyaux d'un échantillon ne verront pas tous le même champ magnétique H_0, mais des champs différents compris entre :

$$H_0 + \frac{2\mu}{R^3} \qquad \text{et} \qquad H_0 - \frac{2\mu}{R^3}$$

Ils ne résonneront donc pas tous à la même fréquence et les résonances auront lieu dans un intervalle assez large, les lignes d'absorption seront considérablement élargies.

La largeur des raies observées dans les spectres de solides est déterminée par les positions relatives des noyaux et peut être ainsi une source d'information sur la géométrie de la molécule. Une étude détaillée sur ce sujet a été faite par ANDREW (1).

Toutefois, dans un édifice cristallin, si un noyau donné a un voisin beaucoup plus proche que tous les autres, cette interaction fera apparaître un multiplet au lieu d'une raie unique, c'est le cas du gypse qui a été étudié par PAKE.

Dans les liquides et les gaz, le mouvement brownien fait une moyenne dans toutes les directions et la résultante des moments nucléaires est nulle. L'élargissement dipolaire magnétique est supprimé et les signaux de résonance sont beaucoup plus fins. C'est pourquoi, dans ce cas, nous parlerons des technique de « haute résolution ». La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire des liquides et des gaz est donc très différente de celle des solides et relève en général de techniques expérimentales différentes.

2. Blindage magnétique dû aux électrons.

Lorsqu'un atome ou une molécule est placé dans un champ magnétique, il acquiert un moment diamagnétique dû à une modification du mouvement de ses électrons sur leurs orbites. Ce moment s'oppose au champ appliqué et lui est proportionnel. Ainsi, le champ local à l'emplacement d'un proton sera :

$$H_1 = H_0 (1 - \sigma)$$

σ est une constante sans dimension, appelée constante d'écran ou de blindage.

Le champ local est donc légèrement différent du champ appliqué (en général inférieur).

σ varie de 10^{-5} pour les protons à 10^{-2} pour les atomes lourds. Elle varie avec la densité électronique autour du noyau et, par suite, est caractéristique du groupement chimique dans lequel il est engagé. Proctor et Yu ont, par exemple, observé deux signaux pour l'azote N^{14} dans le nitrate d'ammonium ; l'un correspond à l'azote du groupement NO_3^- et l'autre à celui du groupement NH_4^+ (12).

Dans le cas des solides, cet effet de blindage est le plus souvent masqué par les interactions magnétiques dipolaires entre noyaux voisins alors que, dans les liquides et les gaz, il est prépondérant et permet des études de structures.

3. Interaction de spin par couplage électronique.

Il existe un phénomène d'interaction entre noyaux voisins de spin différent de zéro, interaction dont l'agitation moléculaire ne fait pas la moyenne puisqu'elle se manifeste en haute résolution dans les liquides. Il s'agit là d'une interaction indirecte entre noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison. Nous l'étudierons plus loin en détail à partir d'un exemple précis. Notons seulement qu'elle a pour effet de décomposer les raies de résonance en multiplets.

III. BLINDAGE ET DÉPLACEMENT CHIMIQUE

Nous savons qu'à une fréquence donnée ω un noyau entre en résonance pour une valeur du champ H_0 telle que :

$$\omega = \gamma H$$

H : champ effectivement vu par le noyau, compte tenu du blindage électronique :

$$H = H_0 (1 - \sigma)$$

σ est variable avec l'environnement électronique du proton, c'est-à-dire suivant le goupement chimique dans lequel il est engagé ; il en est donc de même du champ local.

Si donc, pour une valeur fixe de la fréquence, nous faisons varier le champ H_0 par un système de balayage, les protons des différents groupements d'une molécule résonneront pour des valeurs différentes du champ. La distance entre deux pics de résonance est appelée « déplacement chimique » (*chemical shift*).

Le déplacement chimique étant fonction de σ, nous évaluerons cette constante dans deux cas :

— noyau d'un atome isolé ;

— noyau d'un atome engagé dans une molécule.

1. Blindage électronique dans les atomes.

Prenons le cas le plus simple d'un atome libre sans moment orbital ou de spin, un champ magnétique uniforme produira une rotation du cortège électronique complet autour de sa direction à la fréquence de précession de Larmor :

$$\omega = \frac{eH}{2mc}$$

Le courant résultant produit, à l'endroit du noyau, un champ magnétique secondaire opposé au champ appliqué. Soit i l'élément de courant :

$$i = -\frac{e^2 H}{4\pi mc}$$

Le champ créé à l'emplacement du noyau par i sera :

$$h = -\frac{e^2 H \sin^2\theta}{2mc^2 r}$$

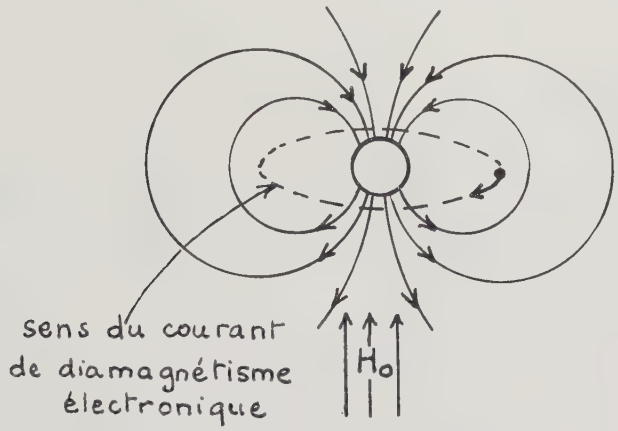


FIG. 1.

et le champ local vu par le noyau :

$$H - \frac{e^2 H}{3mc^2} \sum_i \left(\frac{1}{r_i}\right) = H(1 - \sigma)$$

d'où :

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i \left(\frac{1}{r_i}\right) = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\rho(r)}{r}\, dv$$

avec : $dv = 4\pi r^2 dr$ et $\rho(r)$ = densité électronique à la distance r du noyau. Finalement nous arrivons à la formule de Lamb :

$$\sigma = \frac{4e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r\rho(r)\, dr$$

Formule valable uniquement pour les atomes à l'état S, cette représentation peut être complètement fausse dans le cas d'environnements moléculaires.

2. Blindage nucléaire dans les molécules.

Une extension du simple modèle atomique au système moléculaire n'est pas possible parce qu'il

n'y a plus symétrie sphérique et que les électrons ne suivent plus une trajectoire simple. RAMSEY a calculé la constante d'écran d'un noyau appartenant à une molécule :

$$\sigma = \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^3} \, dv + A$$

Le premier terme est analogue à la formule de Lamb et devient identique quand on en fait la moyenne dans toutes les directions.

L'intégrale est étendue à toute la molécule et pas seulement à l'atome auquel appartient le noyau. Cette formule est à comparer à celle de la susceptibilité diamagnétique d'une molécule :

$$\chi_M = - \frac{N e^2}{4mc^2} \sum_i \overline{x_i^2 + y_i^2} + A$$

Physiquement cela correspond à ce que serait le blindage si toute la structure électronique de la molécule tournait autour du noyau avec la vitesse angulaire de Larmor, indépendamment de la position des autres noyaux.

Le deuxième terme qui s'annule si le système est de révolution autour de l'axe des z est un terme de correction qui rend compte de l'empêchement causé par le défaut de symétrie à cette libre rotation. Il correspond d'ailleurs étroitement au terme paramagnétique de la formule de Van Vleck pour la susceptibilité magnétique (15).

3. Contributions locales au blindage du noyau dans une molécule.

La formule de Ramsey contient deux termes : un terme de diamagnétisme et un terme de paramagnétisme.

POPLE a tenté de faire correspondre une réalité physique à ces différents termes issus du calcul ; ceci l'a amené à distinguer plusieurs effets qui contribuent au blindage du noyau :

1) Le diamagnétisme de l'atome auquel appartient le proton ;

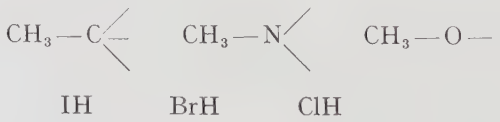
2) Un certain paramagnétisme qui s'ajoute, pour le même atome de la molécule, au terme précédent ;

3) Une contribution des autres atomes.

La densité de courant induit sera la somme de ces trois effets (11).

a. Terme de diamagnétisme.

Supposons que l'atome possède un entourage électronique individuel au sein d'une molécule. Dans ces conditions, le blindage du noyau sera donné par la formule de Lamb, comme si la distribution électronique était de symétrie sphérique autour du noyau (l'intégrale étant limitée à la densité électronique locale de l'atome). L'environnement moléculaire ne pourra affecter le blindage que par modification de la densité électronique. Ainsi, le blindage variera en sens inverse de l'électronégativité du groupement auquel le proton est lié ; on constate effectivement que la fréquence de résonance des protons décroît de gauche à droite dans les séries :



C'est dire que σ décroît d'un composé au suivant. Ce terme de diamagnétisme est prépondérant, les deux autres contributions n'interviennent que comme des termes de correction.

b. Correction paramagnétique.

Du fait de l'existence de liaisons, l'atome ne conserve pas un entourage électronique individuel, les liaisons entre atomes nuisent à la libre rotation des électrons autour d'un noyau donné, et ceci différemment suivant la direction. Il est donc nécessaire d'apporter une correction au terme diamagnétique précédent. On pourra représenter le courant électronique réel comme la résultante de deux courants : l'un diamagnétique, l'autre paramagnétique qui serait nul si l'atome était libre au lieu d'être engagé dans la molécule.

Ce paramagnétisme est donc, en quelque sorte, un paramagnétisme moléculaire. Il a pour effet de diminuer le blindage σ. Mathématiquement, il correspond à un mélange — sous l'action du champ appliqué — de la configuration électronique à l'état fondamental et des états excités de faible énergie. Les électrons excités étant sur des niveaux d'énergie plus élevés, ils ne pourront plus contribuer au blindage diamagnétique.

c. Interactions entre atomes voisins.

Il peut y avoir, en outre, des interactions entre atomes liés, c'est-à-dire que les courants d'électrons autour d'un noyau donné peuvent modifier le blindage d'un noyau voisin. C'est une des raisons pour lesquelles le déplacement chimique du proton n'est pas uniquement fonction du caractère ionique de la liaison. Ceci s'explique par le fait que la densité électronique de l'hydrogène est relativement faible ; par suite, le proton sera assez sensible aux courants qui circulent dans les autres parties de la molécule.

Ce paramagnétisme, particulièrement important chez les noyaux autres que le proton, aura donc une influence marquée sur le blindage des protons qui leur sont liés.

Les termes de paramagnétisme local et d'interaction de voisinage rendent compte du fait que le courant électronique dans une molécule dépend de l'orientation de cette dernière par rapport au champ magnétique appliqué ; autrement dit, ces corrections traduisent l'anisotropie de la distribution électronique de la molécule. C'est l'anisotropie de voisinage.

Voyons comment évaluer cette anisotropie.

Prenons le cas simple d'une molécule X — H. Si les courants électroniques sont groupés en contributions atomiques, le moment magnétique du proton sera vraisemblablement soumis à un champ magnétique considérable créé par les courants dans l'atome X. Remplaçons les courants dans chaque atome par un dipôle magnétique équivalent situé au centre de cet atome, ce qui revient à diviser la susceptibilité magnétique de la molécule en contributions atomiques :

$$\chi_{mol.} = \Sigma \chi_{atom.}$$

Il s'agit de calculer le champ secondaire h créé à l'endroit du proton, par le dipôle équivalent à l'atome X de moment magnétique :

$$M = \chi_{atom.} \overrightarrow{H_0}$$

Ce champ dépend étroitement des directions relatives du champ appliqué et de la liaison X — H, d'où anisotropie localisée dans la liaison X — H.

Supposons, pour calculer h, que la susceptibilité χ de X ait pour composantes suivant les directions principales χ_{at}^{i} $(i = 1, 2, 3)$ qui font un angle γ_i avec la liaison X — H. Si le champ est dirigé suivant la direction i, le moment magnétique sera :

$$M = \chi_{at}^{i} H_0$$

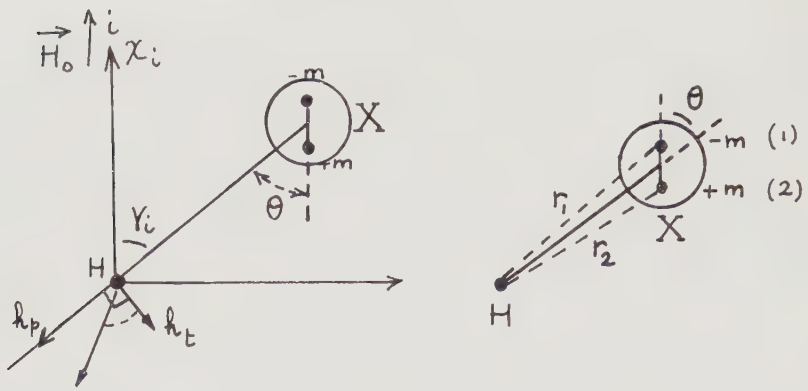


FIG. 2.

Calculons d'abord le potentiel V créé par le dipôle équivalent X à l'endroit du proton H :

$$V = m\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = \frac{m(r_2 - r_1)}{r_1 r_2} \simeq \frac{ml}{R^2}\cos\theta$$

R : distance X — H ;
l : distance $-m$ .... $+m$;
θ : angle du dipôle $(-m, +m)$ avec la direction de liaison.

Il vient :

$$\boxed{V = \frac{\cos\theta}{R^2} M}$$

avec $M = ml$ = moment magnétique du dipôle ; or :

$$\theta = \gamma_i$$

le champ secondaire h a deux composantes :

$$h_r \,//\, X—H$$

$$h_t \perp X—H$$

$$h = h_r + h_t$$

$$h_r = -\frac{dV}{dr} = 2\frac{M\cos\gamma_i}{R^3} \qquad \boxed{h_r = \frac{2M\cos\gamma_i}{R^3}}$$

$$h_t = \frac{1}{R}\frac{dV}{d\theta} = \frac{1}{R}\frac{dV}{d\gamma_i}$$

$$\boxed{h_t = -\frac{M\sin\gamma_i}{R^3}}$$

Projetons sur la direction i ($// H_0$) :

$$h = h_t \sin \gamma_i + h_r \cos \gamma_i$$

$$h = -\frac{M}{R^3} \sin^2 \gamma_i + \frac{2M}{R^3} \cos^2 \gamma_i$$

$$h = \frac{M}{R^3} (\cos^2 \gamma_i - 1) + \frac{2M}{R^3} \cos^2 \gamma_i$$

$$h = \frac{3M}{R^3} \cos^2 \gamma_i - \frac{M}{R^3}$$

or :

$$M = \chi_i H_0 / Q$$

et par suite :

$$h = \frac{\chi_i H_0}{R^3} (3 \cos^2 \gamma_i - 1)$$

La contribution moyenne à la composante d'écran est obtenue en prenant la moyenne pour les trois directions :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} \sum_{i=1,2,3} \chi^i_{at} (1 - 3 \cos^2 \gamma)$$

Si deux des susceptibilités χ^i_{at} sont égales, c'est-à-dire si χ a une symétrie axiale :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} \Delta\chi_{at} (1 - 3 \cos^2 \gamma)$$

$\Delta\chi$ est l'anisotropie,

γ est l'angle entre l'axe de symétrie et la liaison X — H.

Cas particulier d'une molécule linéaire X — H.

Dans une molécule linéaire la direction de liaison est un axe de symétrie.

Si H_0 est parallèle à la direction de liaison X — H, le moment induit sur l'atome sera : $\chi''_{at} H_0$, χ''_{at} étant la contribution à la susceptibilité dans la direction parallèle au champ H_0. Supposons que le champ H_0 soit orienté suivant une direction principale de χ, le champ secondaire produit par

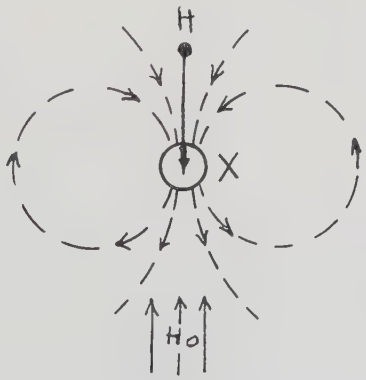


FIG. 3.

ce moment à l'endroit du proton sera de sens opposé à H_0, d'où renforcement du blindage. La contribution à la constante d'écran dans la direction parallèle au champ H_0 pourra s'écrire :

$$\Delta\sigma'' = -2R^{-3}\chi''_{at}$$

Si H_0 est perpendiculaire à la direction X — H, le champ secondaire correspondant renforce le champ H_0 à l'endroit du proton et donne une contribution négative à la constante d'écran :

$$\Delta\sigma^{\perp} = R^{-3}\chi^{\perp}_{at}$$

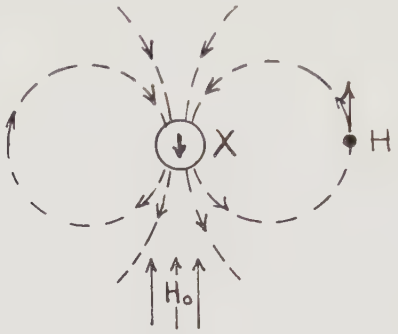


FIG. 4.

En général, il y a deux susceptibilités $\perp$, $\chi^{\perp}_{at}$ et $\chi^{\perp'}_{at}$.
La résultante est :

$$\Delta\sigma = -\frac{1}{3}R^{-3}\left(2\chi''_{at} - \chi^{\perp}_{at} - \chi^{\perp'}_{at}\right)$$

Si l'atome lié au proton a une susceptibilité diamagnétique plus grande suivant la liaison X — H que suivant la direction perpendiculaire, le proton sera soumis à un blindage plus important. L'anisotropie de la susceptibilité locale d'un atome peut se décomposer en deux termes :

— une anisotropie purement diamagnétique correspondant à la simple rotation, à la fréquence de Larmor, des électrons associés au noyau ;

— une anisotropie paramagnétique provenant du mélange de l'état fondamental avec des états électroniques excités par le champ magnétique H_0.

Dans la plupart des molécules, il n'y a pas symétrie sphérique de sorte que l'anisotropie de paramagnétisme est prépondérante. L'effet d'anisotropie est particulièrement important dans les molécules linéaires à l'état $^1\Sigma$; les carbures halogénés, l'acide cyanhydrique et l'acétylène en sont des exemples. Dans une molécule linéaire, la distribution électronique est symétrique autour de l'axe de la molécule ; il n'y aura donc de contribution paramagnétique à la susceptibilité que lorsque le champ H_0 sera perpendiculaire à l'axe. Les protons résonneront vers des champs plus élevés que ne le voudrait leur électronégativité. Ceci rend compte de nombreuses anomalies, telles que celle de l'acétylène HC ≡ CH, dont le signal apparaît entre celui de l'éthane et de l'éthylène. D'après les courants locaux dans les atomes d'hydrogène, on s'attend à ce que la résonance des protons de C_2H_2 apparaisse plus bas, mais c'est une molécule linéaire, et l'anisotropie des atomes de carbone accroît considérablement le blindage des protons. L'effet correspondant dans les deux autres composés $H_2C = CH_2$ et $H_3C — CH_3$ est probablement plus petit.

d. Effet de cycle dans les composés aromatiques.

En plus de leur mouvement autour des atomes pris individuellement, dans les molécules aromatiques, les électrons peuvent circuler d'un atome à l'autre le long d'un cycle fermé. Ces courants interatomiques sont responsables de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique.

Quel est leur effet sur le blindage des protons ? Si on applique un champ magnétique H_0 normal au circuit, les électrons tournent à la fréquence de Larmor : $\frac{eH_0}{2mc}$, en produisant un courant :

$$j = \frac{3e^2 H_0}{2\pi mc}$$

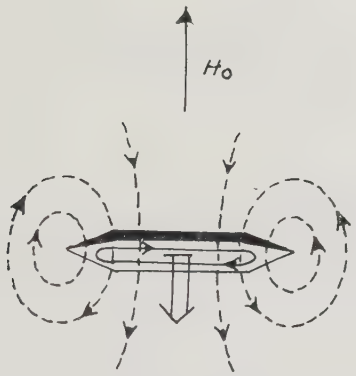


FIG. 5. — Courant et lignes de force induites dans le benzène par un champ primaire H_0.

Ce courant sera dirigé de façon à créer un moment magnétique opposé au champ H_0.

Toutes choses égales par ailleurs, on s'attend à ce que les protons aromatiques résonnent vers des champs plus faibles que les autres. C'est effectivement ce qui se passe aux très fortes dilutions où les molécules de benzène sont pratiquement isolées les unes des autres.

IV. APPLICATIONS CHIMIQUES DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Après ce qui vient d'être dit sur le blindage du proton — ou plus généralement de tout autre noyau — on conçoit que la Résonance Magnétique Nucléaire soit un moyen d'analyse et d'étude structurale au même titre que toute autre technique de spectroscopie.

La haute résolution, qui permet la mesure des déplacements chimiques, contrairement à la technique des bandes larges utilisée pour l'étude des solides, s'applique à tout composé liquide ou gazeux ainsi qu'aux solides en solution.

Nous ne reviendrons pas sur les techniques de R. M. N. Rappelons simplement que l'échantillon placé dans un champ magnétique H_0, est soumis à un champ de radiofréquence H_1. La fréquence étant fixe et valant ω, les noyaux entrent en résonance lorsque le champ vérifie la relation :

$$\omega = \gamma H$$

Faisons varier lentement la valeur du champ uniforme H_0, les protons résonnent pour des valeurs différentes de H_0 selon leur propre constante de blindage, blindage qui est, rappelons-le, en relation

directe avec l'environnement chimique du proton. Les divers types de protons seront donc caractérisés par la disposition de leur raie de résonance dans le spectre ou encore, pourrons-nous dire, par leur déplacement chimique.

Ainsi, sous faible résolution, une molécule d'éthanol donnera trois signaux différents, d'intensité respective 1, 2 et 3 proportionnelle au nombre de protons dans chaque groupement.

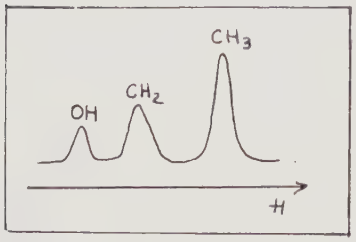


FIG. 6. — Spectre de l'éthanol sous faible résolution.

Le déplacement peut s'exprimer en milligauss ou en cycles par seconde, puisque fréquence et champ sont liés par la relation :

$$\nu = \gamma \frac{H}{2\pi}$$

Le déplacement étant proportionnel au champ, il est plus logique de l'exprimer par un nombre sans dimension, indépendant du champ.

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r}$$

H : champ à la résonance du proton étudié ;

H_r : champ à la résonance d'un deuxième proton choisi comme référence.

Les déplacements chimiques sont mesurés par la technique dite des « bandes latérales » qui donne directement un étalonnage du spectre en fréquence ; ceci conduit à exprimer les déplacements en fonction des fréquences de résonance :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_r}{\nu_r}$$

Ordre de grandeurs : la distance entre les signaux des groupements CH_3 et CH_2 de l'éthanol est :

$$\delta = 98{,}0 \text{ c/s à } 40 \text{ Mc/s}$$

le déplacement sera :

$$\delta = \frac{98{,}0}{40 \cdot 10^6} = 2{,}45 \cdot 10^{-6}$$

soit encore 2,45 parties par million (p. p. m.).

Dans les molécules organiques habituelles, les fréquences de résonance du proton se situent toutes dans un intervalle de 400 c/s à 40 Mc/s pour une valeur du champ appliqué $H_0 = 9\,365$ Gs, soit un intervalle de 10 p. p. m.

La précision des mesures sur le déplacement de l'hydrogène est de quelques dixièmes de hertz.

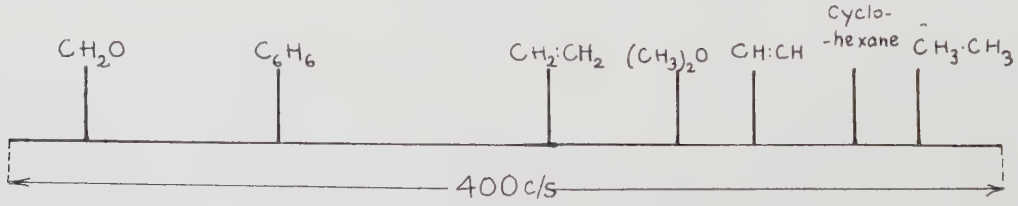


FIG. 7. — Déplacements chimiques des protons d'environnements différents à 40 Mc/s.

Exprimons ce résultat sous une autre forme : une substance soumise à une radiofréquence de 42,6 Mc/s verra ses divers types de protons résonner dans un intervalle de 10 p. p. m., soit de 100 mGs

autour d'une valeur moyenne du champ $H_0 = 10\,000$ Gs. L'étroitesse de la zone d'intérêt dans laquelle sont enserrées toutes les informations chimiques amène une remarque capitale : pour faire une étude de haute résolution, il faut disposer d'un champ extrêmement homogène afin que tout l'échantillon soit soumis à des champs ne différant pas plus de 100 μGs. Une telle condition n'a pu être réalisée que sur des échantillons très petits auxquels on assure une rotation rapide afin d'effectuer une moyenne des inhomogénéités spaciales. En fait les progrès de la R. M. N. durant ces dernières années n'ont pu être réalisés que par une amélioration sans cesse croissante de l'homogénéité du champ des aimants ou des électro-aimants.

Terminons ces considérations générales sur une remarque : du fait que C_{12} et O_{16} ne possèdent pas de moments magnétiques, l'étude du proton — malgré la petitesse de ses déplacements chimiques : 10^{-5} contre 10^{-3} à 10^{-2} pour d'autres noyaux — sera à l'origine de presque toutes les applications chimiques de la R. M. N.

Maintenant que nous avons donné une idée du profit que peut tirer le chimiste des mesures de déplacements, le moment est venu de dire un mot du couplage spin-spin.

Couplage indirect spin-spin.

Ce couplage conditionne la physionomie de tous les spectres en leur donnant des caractères spécifiques si marqués qu'il sera impossible à deux corps différents de présenter le même spectre.

S'il est vrai que le groupement éthyle, vu sous faible résolution, présente seulement deux raies différentes, avec une meilleure résolution chaque raie présente une structure ; la raie relative au — CH_3 devient un triplet, celle relative au — CH_2 — devient un quadruplet. De même, si l'on observe le fluor dans $POCl_2F$, on n'observe pas une raie unique mais un doublet, alors même qu'il n'y a qu'un atome de fluor.

D'une façon générale ce phénomène de décomposition apparaît dans deux cas :

a) Lorsque le noyau observé a pour voisin un noyau de nature différente et de spin différent de zéro. C'est le cas de F dans $POCl_2F$ qui est au voisinage de P^{31} dont le spin est 1/2 ;

b) Ce pourra également être le cas lorsque la molécule contient deux groupements voisins de noyaux identiques non équivalents : — CH_3 et — CH_2 — dans le radical éthyle.

Les caractéristiques de ce découplage sont les suivantes :

1) La distance entre composantes d'un même multiplet — mesurée dans l'échelle des fréquences — est indépendante du champ appliqué, c'est la constante de couplage J. GUTOWSKY et ses collaborateurs ont montré que l'énergie d'interaction est proportionnelle au point scalaire $\overrightarrow{I_{(1)}} \cdot \overrightarrow{I_{(2)}}$. $\overrightarrow{I_{(1)}}$ et $\overrightarrow{I_{(2)}}$ sont les vecteurs spin nucléaire.

J étant une constante, il ne s'agit pas de déplacement chimique mais d'un phénomène sans rapport avec le blindage des noyaux.

2) Le nombre de composantes d'un multiplet dépend du nombre de noyaux équivalents du groupement adjacent :

— un groupement — CH_3 décompose toujours la raie du groupement voisin en quatre composantes ;

— un groupement — CH_2 — en trois composantes.

— d'une façon générale, un groupement XH_n décompose la raie du groupement voisin en $n + 1$ composantes.

3) Les intensités relatives des composantes d'un multiplet sont bien déterminées :

— doublet : deux raies d'égale intensité ;

— triplet : raies d'intensité 1 — 2 — 1 ;

— quadruplet : 1 — 3 — 3 — 1.

De ce phénomène, nous commencerons par donner une explication malheureusement trop

simpliste. Si nous la retenons néanmoins, c'est parce qu'elle permet de rendre compte très simplement des principales caractéristiques de tous les spectres de haute résolution.

Prenons toujours l'exemple du groupement éthyle et intéressons-nous plus spécialement à la résonance du groupe — CH_2 —.

Lorsqu'ils résonnent, les protons de CH_2 sont orientés suivant la même direction ; par contre, les trois protons du groupement méthyle peuvent avoir plusieurs orientations respectives, chacun d'eux pouvant être parallèle ou anti-parallèle au champ extérieur.

Si μ_0 est le moment attaché à un proton, nous avons quatre situations possibles :

1er cas — les trois protons sont parallèles au champ H_0, le moment résultant est 3 μ_0 (probabilité 1) ;

2e cas — deux protons sont parallèles au champ H_0 ; moment résultant μ_0 (probabilité 3) ;

3e cas — un proton seulement est parallèle au champ, moment résultant — μ_0 (probabilité 3) ;

4e cas — les trois protons sont antiparallèles au champ, moment résultant — 3 μ_0 (probabilité 1) ;

ainsi, le groupe — CH_3 se comporte comme un moment magnétique pouvant prendre l'une des quatre valeurs : 3 μ_0, 1 μ_0, — 1 μ_0, — 3 μ_0 ; ce moment magnétique crée, à l'endroit du — CH_2 — voisin un petit champ magnétique qui s'ajoute au champ extérieur.

Dans le premier cas, ce champ additif est celui créé par un moment magnétique 3 μ_0 ; on observe une première résonance d'intensité 1 (probabilité d'avoir un moment 3 μ_0).

Dans le deuxième cas, on ajoute seulement au champ extérieur le champ créé par un moment μ_0 ; la résonance aura lieu pour une valeur supérieure du champ appliqué et elle aura une intensité égale à 3 (probabilité d'avoir pour moment résultant μ_0).

De la même façon, on observera une troisième résonance d'intensité 3 correspondant à l'action d'un moment — μ_0 et une dernière résonance d'intensité 1 due au moment — 3 μ_0.

D'après l'origine même de ces quatre résonnances, il est bien évident qu'elles doivent être équidistantes et que leur écart est indépendant du champ magnétique extérieur ; c'est là une des principales caractéristiques du couplage « spin-spin ».

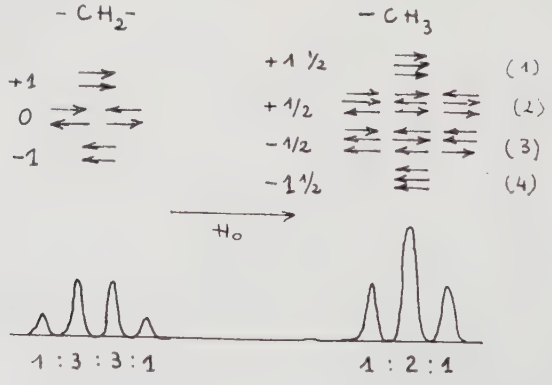


Fig. 8. — Orientations possibles des spins nucléaires du groupement éthyle et décomposition du spectre.

On montrerait de la même façon que la résonance du groupe — CH_3 est décomposée en un triplet sous l'action du moment magnétique que constituent les protons du CH_2 voisin.

Cette explication supposait qu'il y a couplage direct entre spins nucléaires. Or si un tel couplage est observable dans les solides, il n'en est pas de même pour les liquides dans lesquels il y a agitation moléculaire. Ramsey et Purcell ont montré qu'il ne s'agit pas d'une interaction directe, mais d'un mécanisme de couplage indirect entre noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison : le spin nucléaire oriente les spins des électrons voisins, qui à leur tour orientent les spins d'autres électrons et par suite les spins d'autres noyaux. Les électrons « communiquent » ainsi à un noyau le champ de ses voisins sous forme d'une petite composante de champ magnétique qui s'ajoute au champ appliqué H_0.

V. REPÉRAGE DES RAIES DE RÉSONANCE

L'étude des déplacements chimiques est fondamentale en R. M. N., mais le seul fait de parler de « déplacement » met l'accent sur l'importance du repérage des raies de résonance. Le problème serait résolu si nous connaissions la valeur absolue du champ magnétique qui fait résonner, à une fréquence donnée, les divers types de protons ; malheureusement, un pointé des résonances à 10^{-8} près est nécessaire pour tirer d'un spectre le maximum d'informations ; en d'autres mots il faudrait être capable de connaître des champs magnétiques de 6 000 Gs à quelques 60 μGs, éventualité qui est exclue. Notons d'ailleurs que, même si nous pouvions connaître le champ appliqué avec toute la précision requise, il faudrait tenir compte du champ dû à la polarisation de la substance elle-même pour avoir le champ effectif.

On renoncera donc à connaître la valeur du champ de résonance pour ne mesurer avec précision que les intervalles entre raies. Si on choisit une substance de référence (origine o) donnant de préférence une raie unique, une raie quelconque sera repérée si l'on sait qu'elle se trouve à $H_x - H_{origine}$ mGs de la raie de référence. Les déplacements chimiques étant proportionnels au champ, on obtiendra une valeur δ indépendante du champ en rapportant au champ ces déplacements et en multipliant par 10^6 pour avoir des valeurs numériques convenables :

$$\delta_{ppm} = \frac{H_x - H_{origine}}{H_{origine}} \times 10^6$$

Comment effectuer cette comparaison entre la substance témoin et le corps inconnu ? Nous ne nous arrêterons pas à la méthode de substitution qui consiste, au cours du balayage, à substituer au témoin la substance à étudier. Ce procédé, trop tributaire de la linéarité du balayage, ne permet pas des pointés suffisamment précis, aussi ne retiendrons-nous que les deux méthodes appelées :

— méthode du standard externe ;

— méthode du standard interne.

1. Méthode du standard externe.

Zimmerman et Foster ont mis au point cette méthode et ils ont remarquablement fait le point sur ses possibilités (17).

L'échantillon et le standard sont placés dans deux tubes concentriques ; leurs résonances apparaîtront successivement lors d'un balayage continu et l'intervalle entre les raies sera mesuré directement. Toutefois la simplicité de la méthode n'est qu'apparente et elle conduirait à des résultats grossièrement erronés si l'on n'introduisait pas des corrections de susceptibilités.

Lorsque les noyaux du standard entrent en résonance, le champ « effectif » auquel ils sont soumis a une valeur H_s. En fait ce champ est constitué du champ appliqué H_{so} et du champ créé par la polarisation de la substance H_{sp}.

$$H_s = H_{so} + H_{sp}$$

Ainsi l'expérimentateur peut croire la substance soumise au seul champ H_{so} qu'il lui a appliqué alors qu'en fait la résonance a eu lieu pour une valeur différente du champ : du fait de la polarisation du standard, l'observateur fait une erreur $H_{spolarisation}$ dans le pointé de la raie. La polarisation de la substance introduit une erreur supplémentaire si la polarisation des deux corps est différente (susceptibilités différentes de la substance et du standard).

En prenant pour valeur du déplacement chimique l'intervalle entre les deux champs qu'il a appliqués, l'observateur a une valeur différente de celle obtenue en prenant les champs effectivement « vus » par les corps. Il sera donc tenu d'effectuer une correction de susceptibilité dont nous allons avoir rapidement les caractéristiques dans le cas de deux tubes concentriques, perpendiculaires à H_0 ; le principal avantage de la méthode du standard externe est d'éliminer toute interaction entre le standard et la substance à étudier.

Correction de susceptibilité.

Un corps placé dans un champ magnétique prend une intensité d'aimantation :

$$\vec{I} = \chi \vec{H}$$

Pour calculer le champ vu en un point M de la substance, isolons par la pensée une petite sphère centrée sur M. Il apparaît à sa surface des masses magnétiques avec la densité : $\sigma = I_n$

I_n = proj I sur la normale à la surface, par suite :

$$\sigma = \chi H \cos\theta$$

σ crée un champ suivant MP qui est $dH_p^* = \frac{\sigma}{R^2}$.

$$MP = R$$

Le champ réel vu par M sera la résultante :

$$\vec{H_r} = \vec{H_0} + \vec{H_p}$$

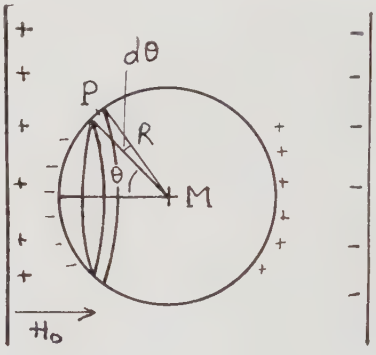


Fig. 9.

H_p étant le champ de polarisation qui est dirigé suivant H_0, en sens inverse ou non suivant que le corps est diamagnétique ou paramagnétique.

Pour calculer H_p, il faut projeter le champ dH_p^* sur la direction de H_0 et en faire la somme pour toutes les valeurs de θ :

$$dH_p = Proj_{H_0} dH_p^* = \frac{\sigma}{R^2} \cos\theta$$

$$dH_p = \frac{\chi H}{R^2} \cos^2\theta$$

$$H_p = \int_S \frac{\chi H \cos^2\theta}{R^2} ds$$

ds est un élément de couronne et vaut :

$$ds = 2\pi R^2 \sin\theta\, d\theta$$

$$H_p = \int_0^{\pi} \frac{\chi H \cos^2\theta}{R^2} \cdot 2\pi R^2 \sin\theta d\theta$$

$$H_p = 2\pi \int_0^{\pi} H\chi \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta$$

$$H_p = \frac{4\pi}{3}\chi H$$

$$H_r = H_0 + \frac{4\pi}{3}\chi H_0$$

χ = susceptibilité en valeur algébrique.

Ce calcul est valable si l'on considère le milieu entourant le point M comme indéfini ; dans le cas contraire nous considérerons deux cas :

a. L'échantillon est de forme sphérique.

Cette fois les charges de polarisation créées à l'intérieur de la sphère contenant l'échantillon donnent naissance à un champ de polarisation H'_s :

$$H'_s = -\frac{4\pi}{3}\chi H_0$$

finalement le champ vu par une molécule située en M est :

$$H_r = H_0$$

les deux termes de correction de susceptibilité H' et H'_s s'annulent.

b. L'échantillon est de forme cylindrique.

L'élément de surface entourant le point M a une densité de charge :

$$\sigma_n = \chi H_0 \cos\theta$$

Il crée un champ suivant MO qui est $dH^* = \frac{\sigma_n}{\overline{OM}^2}$.

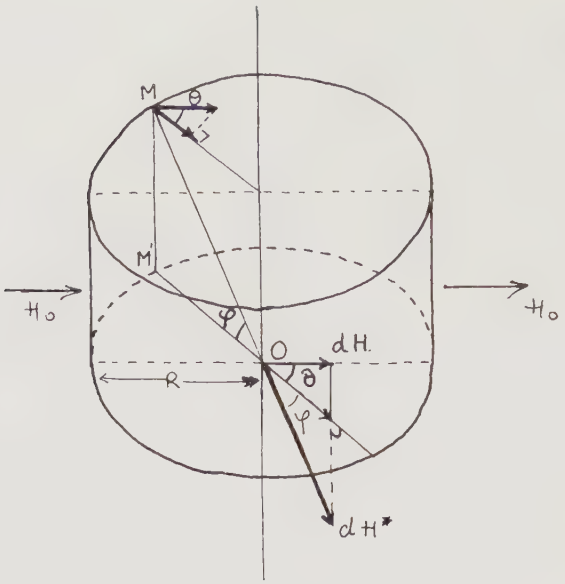


FIG. 10.

Il faut projeter $d\mathrm{H}^*$ sur H_0. Pour cela, nous le projeterons d'abord sur OM', puis sur H_0 pour avoir $d\mathrm{H}$:

$$\mathrm{Proj}_{\mathrm{OM'}}\, d\mathrm{H}^* = \frac{\sigma_n}{\mathrm{OM}^2} \cdot \cos\varphi$$

$$d\mathrm{H} = \mathrm{Proj}_{\mathrm{H}_0} \frac{\sigma_n}{\mathrm{OM}^2} \cos\varphi = \frac{\sigma_n}{\mathrm{OM}^2} \cos\varphi \cos\theta$$

le champ créé par l'ensemble des charges magnétiques réparties sur la surface du cylindre est :

$$\mathrm{H}_{pc} = \int_S \frac{\sigma_n}{\mathrm{OM}^2} \cos\varphi \cos\theta \, ds$$

or

$$ds = \mathrm{R}\, d\theta\, dz$$

$$\mathrm{R} = \mathrm{OM}\cos\varphi$$

$$z = \mathrm{R}\,\mathrm{tg}\,\varphi$$

donc :

$$dz = \frac{\mathrm{R}}{\cos^2\varphi}\, d\varphi$$

$$\mathrm{H}_{pc} = \chi \mathrm{H}_0 \int_0^{\pi} \cos\varphi\, d\varphi \int_0^{2\pi} \cos^2\theta\, d\theta$$

$$\mathrm{H}_{pc} = \chi_i \mathrm{H}_0\, 2 \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos\varphi\, d\varphi}_{=1} \cdot 2 \underbrace{\int_0^{\pi} \cos^2\theta\, d\theta}_{\pi/2}$$

$$\mathrm{H}_{pc} = -2\pi\chi \mathrm{H}_0$$

Le champ réel qui est $H_r = H_0 + H_{sphère} + H_{ext}$ sera :

$$H_r = H_0 + \frac{4\pi}{3}\chi H_0 - 2\pi\chi H_0$$

$$H_r = H_0 \left(1 - \frac{2\pi}{3}\chi\right)$$

D'une façon générale nous pouvons écrire :

$$H_r = H_0 - k\chi H_0$$

k est un coefficient variable suivant la forme de l'échantillon.

2. Méthode du standard interne.

Dans cette méthode, il suffit d'ajouter le standard au produit étudié pour obtenir, au cours d'un même balayage, l'étalonnage désiré.

L'avantage de la méthode est de ne pas nécessiter de correction de susceptibilité : le standard et la substance constituent un milieu unique de susceptibilité intermédiaire ; la polarisation a bien toujours pour effet de déplacer les raies, mais elle déplace de la même façon la raie du standard et les raies à étudier, n'affectant pas ainsi leur distance.

Quelles sont les conditions requises pour que la méthode soit satisfaisante ?

— Il faut bien sûr que le standard et le composé à étudier soient miscibles.
— Qu'il n'y ait aucune affinité chimique entre eux.
— Il faut également que le standard soit magnétiquement isotrope.
— Enfin on préférera pour standard un composé riche en protons, donnant une raie unique.

Tiers a proposé un standard qui remplit remarquablement toutes ces conditions : le « tétraméthylsilane » (TMS). Il présente même un avantage supplémentaire : sa raie de résonance se trouve à l'extrême limite des déplacements connus : elle n'apparaît pas ainsi au beau milieu du spectre, où elle risquerait d'être confondue avec une raie du produit à étudier, mais à l'extrémité du spectre, côté champs élevés, et il ne peut y avoir de méprise (14).

Nous n'insisterons pas davantage sur cet emploi du TMS comme standard interne car nous aurons à y revenir une fois étudié le cas particulier d'anisotropie magnétique que présente le benzène.

VI. PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'essentiel de ce travail portant sur des repérages de raies de phénols, nous ne saurions trop insister sur les limites de validité des méthodes utilisées à cet effet : avant de voir comment des liaisons hydrogène peuvent agir sur les positions de raies, il faut voir les conditions particulières qui nous sont imposées par la présence de noyaux benzéniques. Nous étudierons successivement :

— l'anisotropie diamagnétique du benzène,
— l'influence de la dilution sur les substituants,
— enfin les liaisons hydrogène.

1. Anisotropie diamagnétique du benzène.

Le comportement particulier du benzène en R. M. N., soit comme solvant, soit comme soluté,

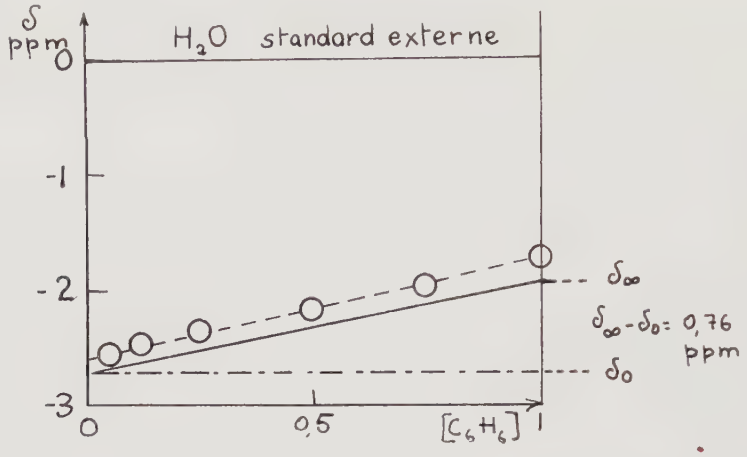
est dû à l'anisotropie magnétique de ce corps ; cette anisotropie a été attribuée par PAULING aux électrons π non localisés du benzène (8).

Le benzène dans un solvant inerte. Effet de cycle.

a. Standard externe.

Nous avons étudié la position δ de la raie du benzène en fonction de sa concentration dans un solvant inerte, le sulfure de carbone, comme l'avaient fait ZIMMERMAN et FOSTER dans du cyclohexane. Dans cette première expérience, nous avons utilisé la méthode du standard externe. Une fois effectuées les corrections de susceptibilités, on obtient la courbe suivante (5) :

FIG. 11.



Cette courbe montre que la position de la raie de résonance du benzène dépend, pour une très large part, de sa concentration ; il y a un déplacement de 0,76 p. p. m. du côté des champs faibles lorsque l'on passe du benzène pur au benzène infiniment dilué. L'explication de ce phénomène est à trouver dans l'anisotropie du cycle benzénique :

Sous l'action du champ appliqué, les électrons π effectuent une précession de Larmor autour du cycle, le courant équivalent à cette précession électronique crée au centre de la molécule un champ de diamagnétisme qui s'oppose au champ appliqué (fig. 5).

Pour une molécule isolée de benzène, nous entendons par là isolée de ses voisines par les molécules de solvant environnantes, la résonance des protons a lieu pour une valeur H_0 du champ appliqué, valeur fixée par les termes diamagnétiques et paramagnétiques intra et interatomiques.

Augmentons maintenant la concentration du benzène dans son solvant, la molécule primitivement isolée va se trouver à proximité d'autres molécules de benzène. La structure plane du benzène permet à une deuxième molécule de s'approcher extrêmement près de la première, un peu comme dans une structure stratifiée. Un proton de cette deuxième molécule, qui peut venir très près du cycle de la première — au-dessus ou au dessous — est alors soumis de la part de ce cycle à un champ de diamagnétisme important δH_0.

Ainsi, les protons du benzène, du fait de l'existence de cycle benzéniques voisins, ne voient plus un champ H_0, mais un champ $H_0 - \delta H_0$; la résonance du benzène en milieu concentré sera déplacée de δH_0 du côté des champs forts par rapport à sa résonance en milieu infiniment dilué.

b. Standard interne.

Comme le montre la figure, nous obtenons bien un déplacement de la raie du benzène à mesure

que croit la dilution, mais ce déplacement, qui était de 0,76 p.p.m. dans la méthode du standard externe, n'est plus que de 0,06 p.p.m.

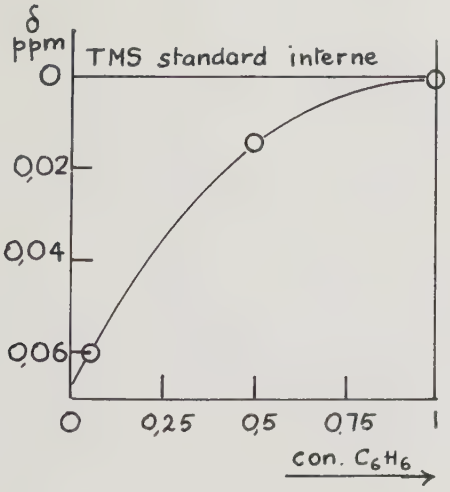


FIG. 12.

Comment expliquer cette différence ? Si l'on augmente la concentration en benzène, sa résonance est déplacée vers les champs élevés, mais le TMS est lui aussi soumis à ce même diamagnétisme croissant avec la concentration en noyaux benzéniques. Finalement, c'est la différence des déplacements du benzène et du TMS que nous avons observée (4).

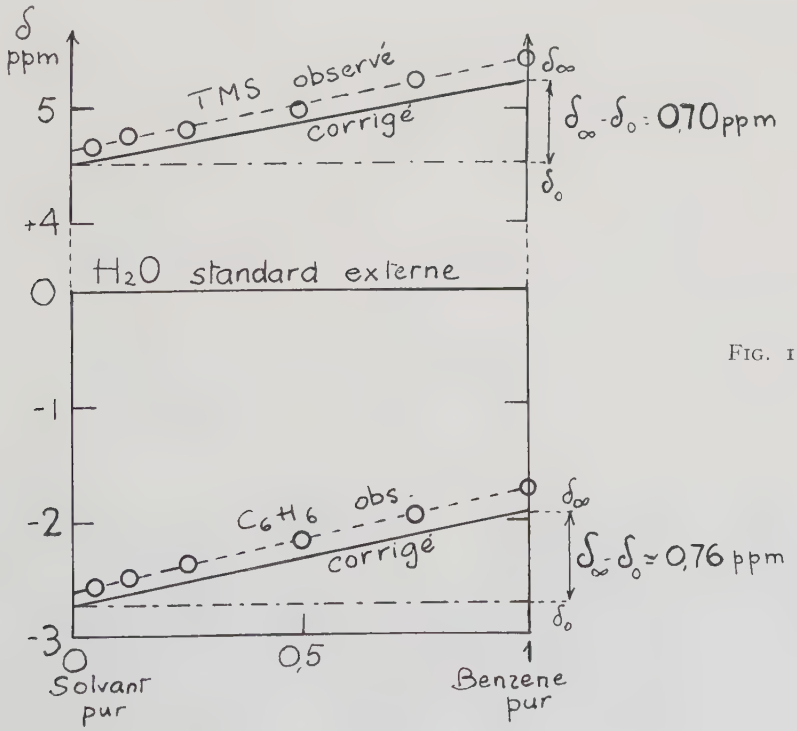


FIG. 13. — Benzène.

Cette différence varie assez peu avec la concentration, mais elle varie : les molécules de benzène, du fait de leur forme, sont un peu plus sensibles au diamagnétisme cyclique (courbe *a*) que les molécules de TMS (courbe *b*).

c. Influence de la nature du solvant sur l'effet de cycle.

Nous nous sommes demandé si la position limite de la résonance du benzène en milieu infiniment dilué dépendait du solvant utilisé ; pour le voir nous avons songé à utiliser la méthode du standard externe ; malheureusement, à chaque nouveau solvant correspond une nouvelle correction de susceptibilité indépendante des précédentes ; aussi l'imprécision sur les susceptibilités hypothèque lourdement la précision des résultats.

C'est pourquoi nous avons utilisé un standard interne, qui nous a fourni d'excellents renseignements. Si les raies du standard (le TMS) et du benzène ne se déplacent pas de la même façon lors de la dilution dans différents solvants, leur intervalle variera. Grâce à la précision avec laquelle peut être mesuré cet intervalle nous avons pu mettre en évidence des différences de comportement chez le benzène suivant le solvant dans lequel il est dissous.

Nous avons préparé des solutions de benzène à 4 % dans divers solvants et ajouté toujours la même proportion de TMS (5 %). Tous les résultats sont rassemblés dans la figure ci-dessous : déplacement chimique du benzène par rapport au TMS interne en fonction de la concentration.

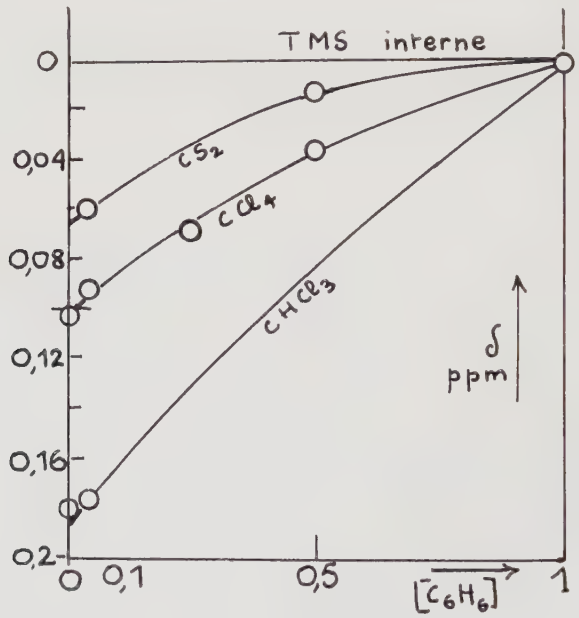


FIG. 14.

Si on admet que la position de la résonance du TMS très dilué dans un solvant ne doit pas dépendre du solvant utilisé, vu son isotropie magnétique et sa grande inertie chimique, ces courbes montrent qu'en revanche, celle du benzène doit en dépendre puisque leur intervalle à dilution infinie varie avec la nature du solvant. C'est dire qu'une molécule de benzène ne résonne pas au même endroit suivant qu'elle est isolée dans CS_2, dans CCl_4 ou dans $CHCl_3$. Si, dans le cas du chloroforme, l'explication peut résider dans la formation de complexe, il faut, dans le cas des solvants réputés inertes, trouver une explication dans la géométrie des molécules de solvants.

2. Effet de cycle chez les carbures aromatiques substitués.

Nous avons pris deux exemples : le toluène et le mésitylène qui présentent tous deux l'avantage de n'avoir que deux raies de résonance :

— l'une vers les champs faibles est celle du noyau aromatique ;

— l'autre vers les champs élevés correspond aux groupements — CH_3 (qui sont équivalents dans le mésitylène.

Pour ces deux composés nous avons regardé les déplacements de chacune des raies. Le solvant est toujours le sulfure de carbone ; seule varie la proportion de toluène et de sulfure de carbone, celle de TMS est constante dans tous les essais : 5 %.

a. Effet de cycle sur les protons aromatiques.

1) *Soluté : toluène.*

La figure 15 représente les déplacements du toluène et du TMS par rapport à un standard externe. Nous pouvons constater que les déplacements du TMS et des protons aromatiques sont identiques, la distance TMS — H étant constante à la précision des mesures (courbe *a* de la figure 15).

CONCENTRATION TOLUÈNE (% volume)	$\delta_{TMS} - \delta_{\varphi}$ (p. p. m.)
10	7,05
50	7,03
100	7,04

$\Delta\delta = \delta_{\infty} - \delta_{0}$

$\Delta\delta_{TMS} \equiv \Delta\delta_{CH_3-\varphi}$

2) *Soluté : mésitylène.*

Cette fois les protons aromatiques sont encore moins sensibles à l'effet de cycle et leur déplacement avec la dilution est un peu inférieur à celui du TMS (de 0,04 p. p. m.). (Courbe *a* de la figure 16.)

La substitution a donc pour effet de soustraire les protons d'un cycle à l'action du cycle voisin, ceci pour des raisons d'ordre stérique.

CONCENTRATION MÉSITYLÈNE (% volume)	$\delta_{TMS} - \delta_{\varphi}$ (p. p. m.)
10	6,59
50	6,61
100	6,63

$\Delta\delta_{TMS} - \Delta\delta_{\varphi} = 0{,}04$ p. p. m mésitylène

b. Effet de cycle sur le substituant.

Regardons maintenant le déplacement de la raie du groupement méthylique, nous avons obtenu les résultats suivants :

CONCENTRATION TOLUÈNE (%)	$\delta_{TMS} - \delta_{CH_3}$ (p. p. m.)
10	2,29
50	2,21
100	2,13

CONCENTRATION MÉSITYLÈNE (%)	$\delta_{TMS} - \delta_{CH_3}$ (p. p. m.)
10	2,19
50	2,17
100	2,15

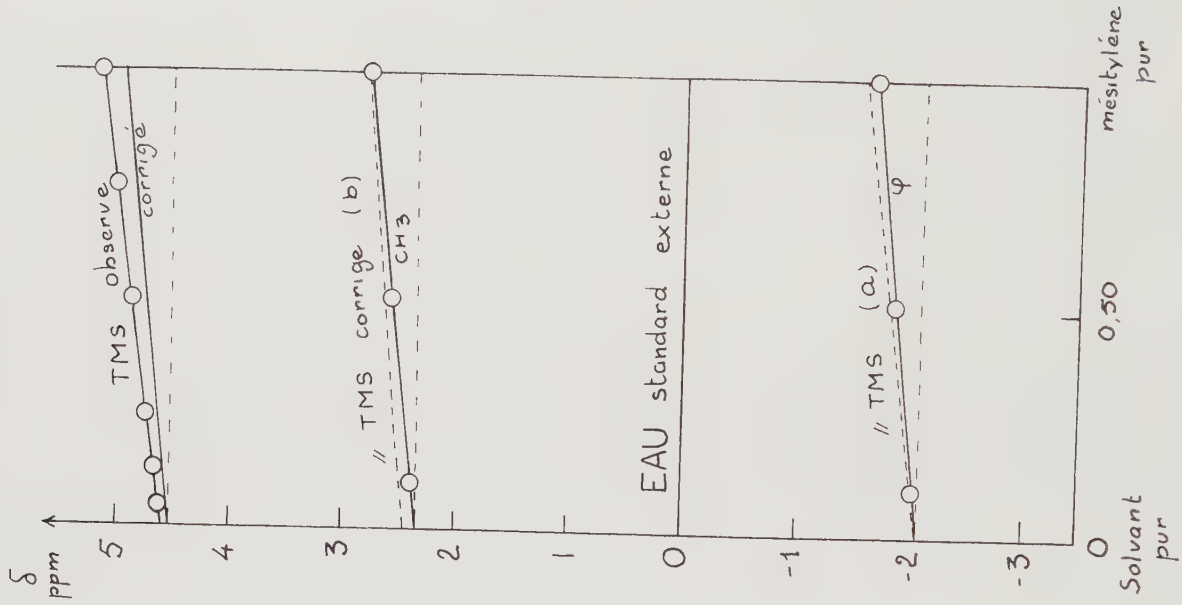


FIG. 16. — Mésitylène.

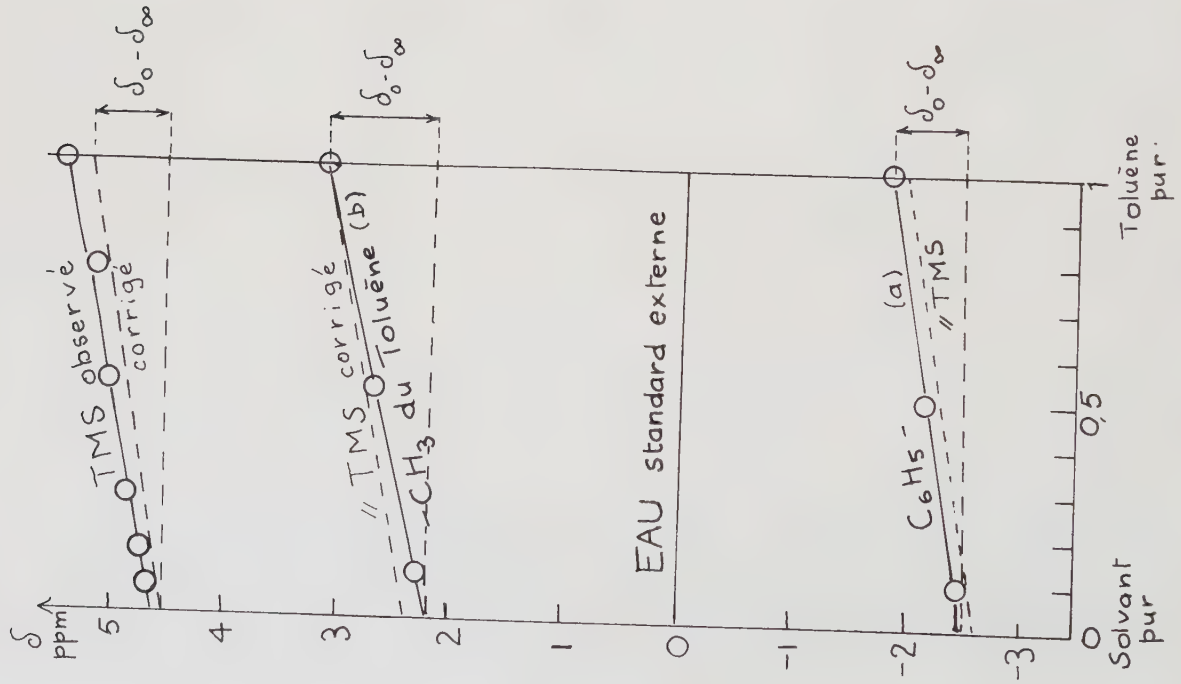
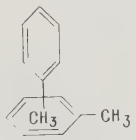


FIG. 15. — Toluène.

Le noyau et les substituants sont affectés différemment lors de la dilution, de sorte que leur intervalle varie avec la concentration de 4 c/s à 25 Mc/s pour le toluène, soit $4/25 \cdot 10^{-6} = 0{,}16$ p. p. m. et de 1 c/s pour le mésitylène, soit 0,04 p. p. m. Le groupement méthyle est plus sensible à l'effet de cycle que les H aromatiques. (Courbes *a* et *b* des figures 15 et 16.)

L'affinité de ce groupement pour les électrons l'amène à se placer particulièrement près du cycle benzénique suivant le schéma :



Conclusion :

— En première approximation, lors de la dilution de composés aromatiques, l'effet de cycle déplace également les raies de résonance des protons présents dans la solution (T. M. S., protons aromatiques, groupements substitués), ceci a plus ou moins 0,05 p. p. m. près. Nous pourrons donc utiliser, sans erreur appréciable, le T. M. S. comme standard interne chaque fois que les déplacements à mesurer seront suffisamment grands ; c'est le cas des déplacements de liaison hydrogène qui sont de l'ordre de quelques p. p. m.

— D'autre part, pour des mesures de très faibles déplacements, la méthode du standard interne est très précise : si elle ne permet pas d'atteindre de véritables déplacements, elle permet par contre de mettre en évidence des différences de comportements du benzène dans divers solvants.

3. Liaison hydrogène (9).

Nous nous proposons d'étudier des phénols substitués. L'aptitude d'un phénol à donner des liaisons hydrogène dépend :

— de la position du substituant par rapport à l'hydroxyle phénolique ;

— de l'encombrement stérique du substituant.

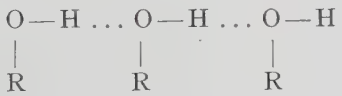
Ces faits établis par la spectrographie infrarouge sont confirmés par la R. M. N.

a. Faits expérimentaux.

Arnold et Packard ont les premiers observé que la position de la raie de résonance du proton hydroxylique de l'alcool varie considérablement avec la température. Dans les mêmes conditions, il n'y a pas pratiquement déplacement de — CH_3 et de — CH_2 —.

La dilution dans un solvant non polaire (CS_2, CCl_4) joue exactement le même rôle qu'une élévation de température (2).

L'éthanol à l'état liquide est associé sous la forme :



Une dilution comme une élévation de température a pour effet de rompre les liaisons hydrogène.

Il est donc tout à fait légitime d'attribuer cette variation du déplacement chimique du proton hydroxylique au degré d'association entre molécules d'éthanol (5). Ce phénomène est général pour tous les systèmes à liaisons hydrogène intermoléculaires. Grâce à une sensibilité supérieure à celle de l'I. R., la résonance permet d'étudier de très faibles interactions et indique également les durées de vie limites des états associés et non associés.

Pour caractériser les interactions moléculaires, nous mesurerons la variation de déplacement chimique entre proton associé (liquide pur) et proton non associé (très forte dilution) ; nous l'appellerons déplacement de liaison hydrogène ($\Delta\delta$).

b. Durée de vie moyenne des liaisons hydrogène et effet d'échange de protons.

En général, les spectres infrarouges des systèmes à liaisons hydrogène présentent deux bandes de vibration : l'une pour l'état associé, l'autre pour l'état non associé. Par contre, en résonance magnétique, on observe une seule raie de résonance ; ce phénomène trouve son origine dans la grande différence de fréquences utilisées dans les deux techniques. Une solution d'alcool dans le tétrachlorure présente en I. R. deux bandes d'absorption pour le groupement OH ; ceci traduit l'existence simultanée des deux formes en proportions variables, suivant la concentration. Chaque état est caractérisé par sa durée de vie moyenne, ou encore, ce qui revient au même, par la vitesse d'échange des protons entre les deux formes. L'infrarouge permet de les distinguer, parce que la vitesse d'échange est inférieure à la fréquence du rayonnement utilisé ; ce n'est pas le cas en R. M. N. où les fréquences sont 10^6 fois plus faibles qu'en I. R.

Pour observer à la fois les états associés et non associés dans le même milieu par R. M. N., il faudrait que la durée de vie de chaque état soit supérieure à l'inverse du déplacement de liaison hydrogène exprimé en fréquence :

$$T > \frac{1}{\delta}$$

δ est de l'ordre de 5 p. p. m. à 25 Mc/s, soit 125 c/s ;

$\frac{1}{\delta}$ varie de 10^{-2} à 10^{-3} s $\left(\frac{1}{\delta} = \frac{1}{125} = 8 \cdot 10^{-3}\text{ s}\right)$.

Puisqu'on observe une seule raie fine, c'est que la durée de vie correspondante des états liés est bien inférieure à $1/\delta$. Ainsi, pendant le temps $1/\delta$, la liaison hydrogène a le temps de se rompre et de se reformer plusieurs fois et l'hydrogène se lie à diverses molécules voisines donneuses d'électrons.

A chaque concentration un proton donné verra un environnement moyen dépendant du nombre et de l'espèce de donneurs présents.

Dans certains systèmes, dans lesquels les liaisons H sont relativement fortes, on peut observer l'échange de protons. Le proton peut être considéré comme présentant alternativement les structures X...HY et Y...HX. Quand cet échange se fait relativement lentement, on observe deux signaux en R. M. N. Ceci correspond aux deux environnements différents au voisinage des deux donneurs X ou Y. Dans certaines conditions, par exemple élévation de température, les signaux dus à ces deux états peuvent se confondre en une seule raie fine. L'analyse de ces effets fournit une information intéressante sur la vitesse d'échange et son mécanisme. L'exemple type est celui des mélanges eau-éthanol étudié par Zimmerman et Weinberg (16).

Pour une faible proportion d'eau, le spectre présente deux raies de résonance. Quand la concentration en eau augmente, les signaux se rapprochent jusqu'à se confondre.

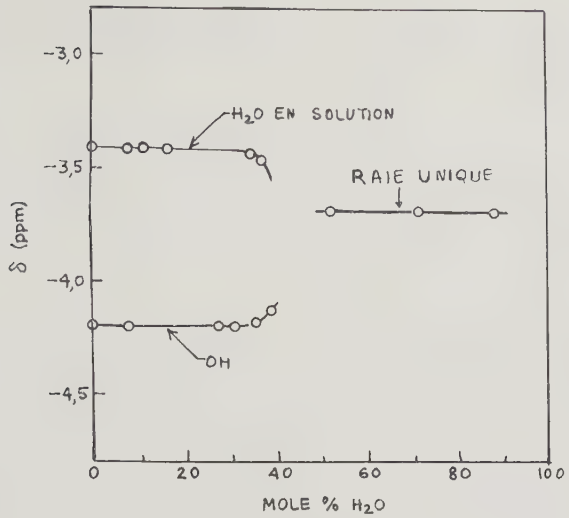


FIG. 17.

La présence d'acide ou de base accélère notablement l'échange de protons. Il suffit d'une trace d'acide dans l'éthanol (10^{-5} N) pour induire l'échange et supprimer ainsi le couplage entre les groupements — OH et — CH_2 —, alors la raie du — OH ne présente plus de structure mais devient une raie fine (3).

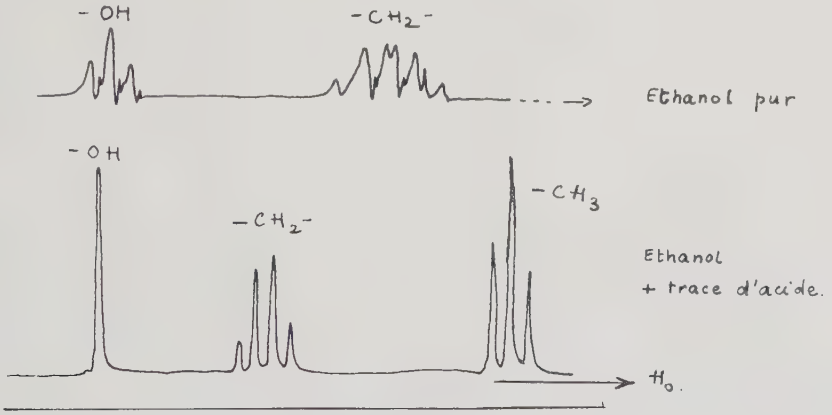


FIG. 18.

Dans le cas des acides minéraux en solution dans l'eau, l'échange est très rapide, il en résulte un seul signal pour l'eau et le groupement acide. Il en est de même pour l'acide acétique (6).

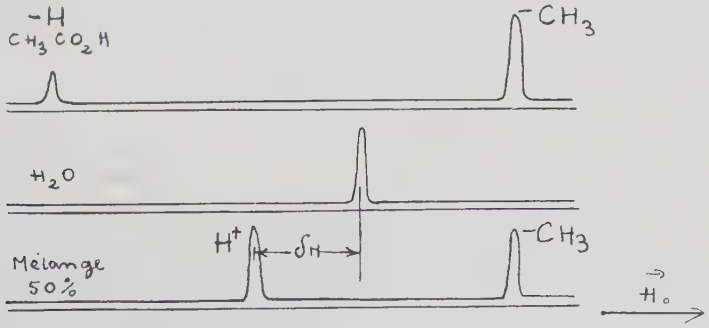


FIG. 19.

Thèse. C. BARBIER. III.

Puisque l'échange se fait avec une certaine vitesse, il doit dépendre de la température de façon caractéristique, d'où influence de la température sur la position de la raie de résonance.

c. Interprétation des déplacements de liaison hydrogène en R.M.N.

Les déplacements d'association sont tous négatifs (ils vont vers les champs faibles) et impliquent ainsi une diminution du blindage diamagnétique. Ceci peut paraître surprenant : en effet, le proton lié s'associe avec un donneur d'électrons, il devrait donc avoir un blindage supplémentaire. Il faut admettre que la densité électronique au voisinage du noyau n'est pas le seul facteur déterminant. POPLE donne deux explications possibles (13) (10).

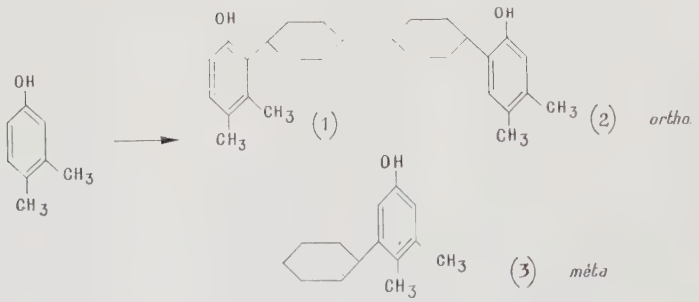
1) Le système Y perturbe la structure électronique de la liaison X — H et modifie ainsi les courants susceptibles d'être induits par un champ extérieur H_0 (liaison à caractère covalent). Dans cette hypothèse le déplacement de liaison hydrogène devrait être positif, ce qui n'est pas le cas.

2) Les courants circulant à l'intérieur de Y créent un champ magnétique qui peut apporter une contribution au champ secondaire vu par le proton (liaison à caractère électrostatique). C'est parce que ces termes s'avèrent prépondérants que l'on observe, lors de la création de liaisons hydrogène, un déplacement vers les champs faibles.

4. Étude des phénols.

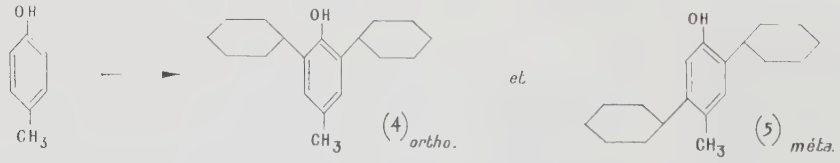
Tous les phénols étudiés nous ont été obligeamment fournis par G. PARC de l'*I. F. P.* G. PARC a mis en évidence l'existence de substitutions en méta chez certains phénols (7) ; il nous a semblé intéressant d'apporter confirmation à ces résultats par la R. M. N. :

1) La cyclohexylation du diméthyl 3-4 phénol donne trois produits :

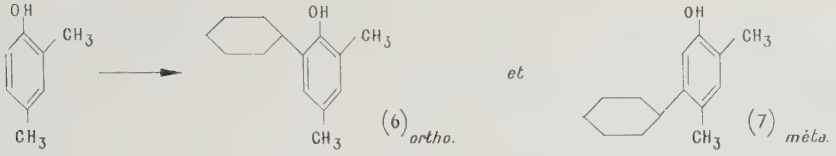


Ceci implique l'existence de deux produits substitués en ortho mais également celle d'un substitué en méta.

2) La cyclohexylation du paracrésol donne deux composés différents, dont l'un ne peut être qu'un dérivé substitué en méta :



3) Enfin par action du cyclohexanol sur le xylénol 2,4, G. PARC a obtenu deux dérivés substitués :



Il s'agit de vérifier par la résonance magnétique nucléaire l'existence de ces dérivés substitués en méta.

Non seulement la R. M. N. est en mesure de résoudre ce problème, mais encore elle fournit pour cela deux méthodes :

a. *Le simple examen du spectre* permet de savoir si les protons aromatiques sont en position équivalente par rapport au groupement — OH :

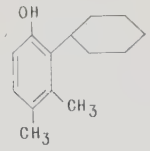
— un proton en ortho, l'autre en méta ou para donnent deux signaux d'intensité 1 ;

— deux protons en ortho ou en méta donnent un seul signal d'intensité 2.

b. *Un repérage de la raie du groupement — OH en fonction de la concentration* : si l'encombrement stérique au voisinage du groupement — OH est important, celui-ci pourra difficilement donner lieu à des liaisons hydrogène intermoléculaires et la position de la raie de résonance du — OH sera pratiquement indépendante de la dilution ; dans le cas contraire, on pourra observer un déplacement appréciable, à mesure que l'on fera croître la dilution.

Nous avons fait les spectres de tous les phénols résultant des alcoylations citées. Afin de mettre en évidence l'existence éventuelle de liaisons hydrogène, nous avons tracé la courbe déplacement chimique du proton hydroxylique en fonction de la concentration molaire dans CS_2, ceci pour chaque phénol en particulier. Nous avons appelé $\Delta\delta$ la valeur du déplacement d'association lorsqu'on passe d'une solution $c_1 = 0{,}08$ à une solution $c_2 = 0{,}03$ (c exprimé en fraction molaire = nombre de moles de phénol/nombre total de moles). Comme nous le verrons en détail, les valeurs des $\Delta\delta$ confirment toutes les structures proposées, bien que les courbes présentent des allures différentes.

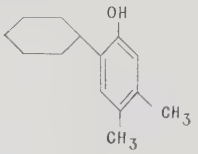
Phénol n° 1. Diméthyl 3-4 cyclohexyl 2 phénol.



— Les deux protons en ortho et en méta donnent deux raies de résonance.

— Faible déplacement de laison hydrogène (1,5 c/s), ce qui confirme les résultats de l'étude I. R. de G. Parc et nous permet de conclure avec lui qu'un groupement cyclohexyle en ortho suivi d'un méthyle en méta empêche la formation des liaisons hydrogène.

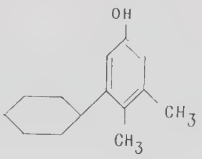
Phénol n° 2. Diméthyl 3-4 cyclohexyl 6 phénol.



— Deux raies d'égale intensité pour les protons aromatiques.

— Déplacement $\Delta\delta$ beaucoup plus important = 12,5 c/s.

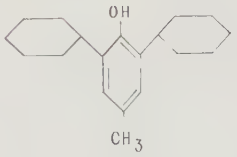
Phénol n° 3. Diméthyl 3-4 cyclohexyl 5 phénol.



Cette fois nous ne trouvons qu'une raie pour les protons aromatiques qui occupent des positions identiques par rapport au groupe hydroxyle.

D'autre part, le déplacement énorme de liaison hydrogène prouve que le OH n'est pas gêné stériquement : $\Delta\delta = 29$ c/s. Il s'agit donc bien d'une substitution en méta.

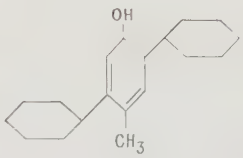
Phénol n° 4. Dicyclohexyl 2-6 méthyl 4 phénol.



— Encore une raie unique pour les H aromatiques.

— Assez faible déplacement de la raie du — OH indiquant un hydroxyle gêné stériquement : $\Delta\delta = 3{,}5$ c/s.

Phénol n° 5. Dicyclohexyl 2-5 méthyl 4 phénol.

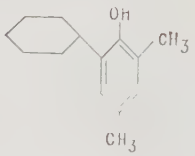


Deux raies pour les H aromatiques.

Déplacement de liaison hydrogène à peu près égal à celui du diméthyl 3-4 cyclohexyle 5 phénol : 12,5 c/s contre 12 c/s, ce qui signifie qu'il reste un sommet en ortho non substitué.

Signalons que les spectres de ces deux derniers phénols présentent une raie pour le groupe cyclohexyle d'intensité double de celle des trois premiers phénols.

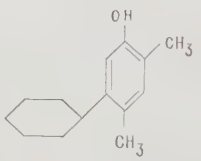
Phénol n° 6. Diméthyl 2-4 cyclohexyl 5 phénol.



Les H aromatiques, tous deux en position méta, donnent lieu à une seule raie de résonance.

Faible déplacement de liaison hydrogène ($\Delta\delta = 3{,}5$ c/s), traduisant l'encombrement au voisinage du groupement — OH, dû aux substitutions en ortho.

Phénol n° 7. Diméthyl 2-4 cyclohexyl 5 phénol.



Deux raies de résonance vers les champs faibles, ce qui prouve que les protons aromatiques occupent des positions asymétriques par rapport au groupe — OH.

Déplacement appréciable de liaison hydrogène : $\Delta\delta = 13$ c/s, déplacement qui caractérise les phénols n'ayant qu'un substituant (méthyle ou cyclohexyle) en ortho. Ce résultat est plus satisfaisant que celui donné par l'I. R., où le déplacement de 0,234 μ paraissait anormalement élevé ; ceci provient sans doute du fait que, grâce à la grande sensibilité de la R. M. N., nous avons pu mesurer des déplacements entre des concentrations limites beaucoup plus faibles qu'il n'est possible en I. R.

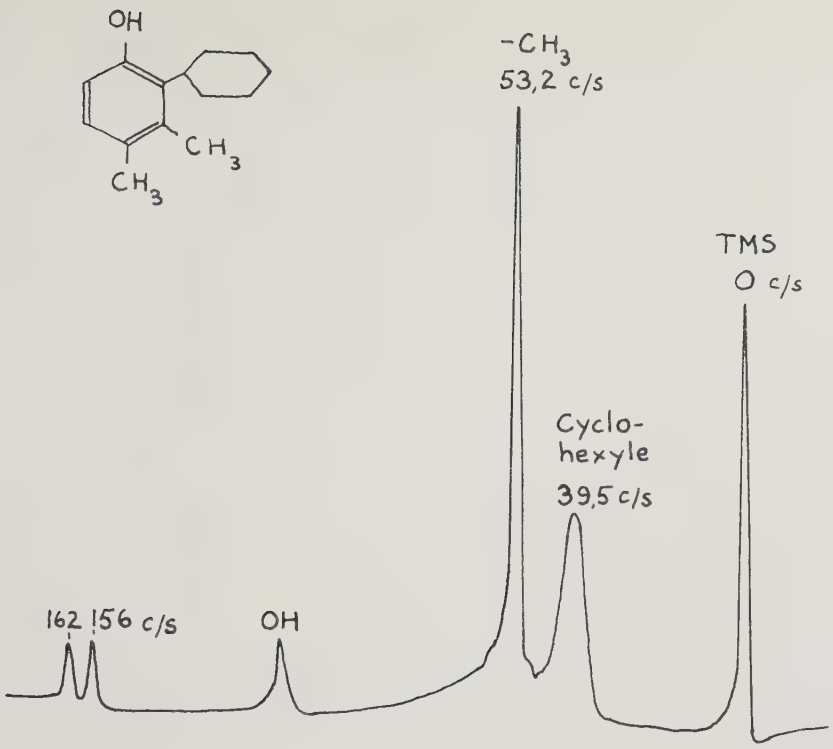


FIG. 20. — Phénol n° 1.

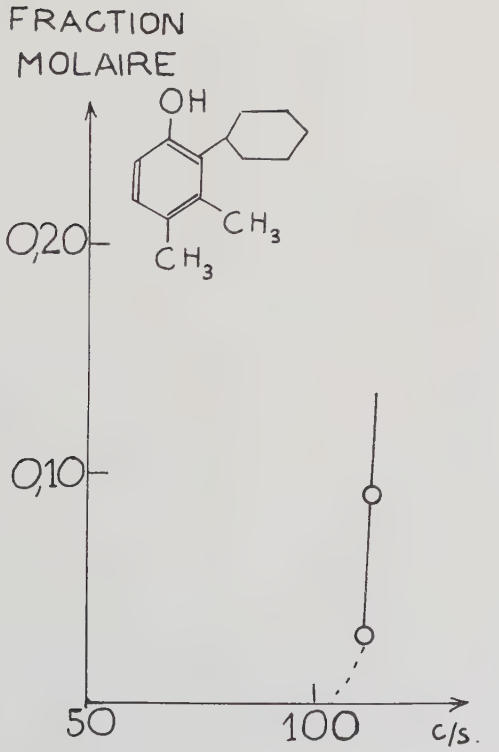


FIG. 21. — Phénol n° 1.

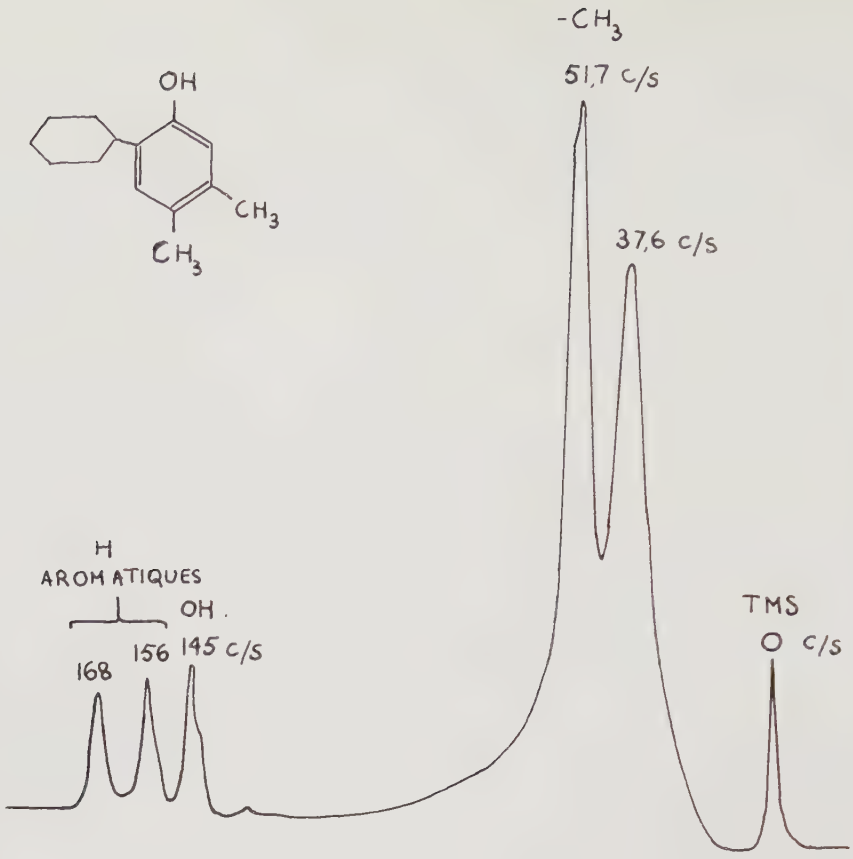


FIG. 22. — Phénol nº 2.

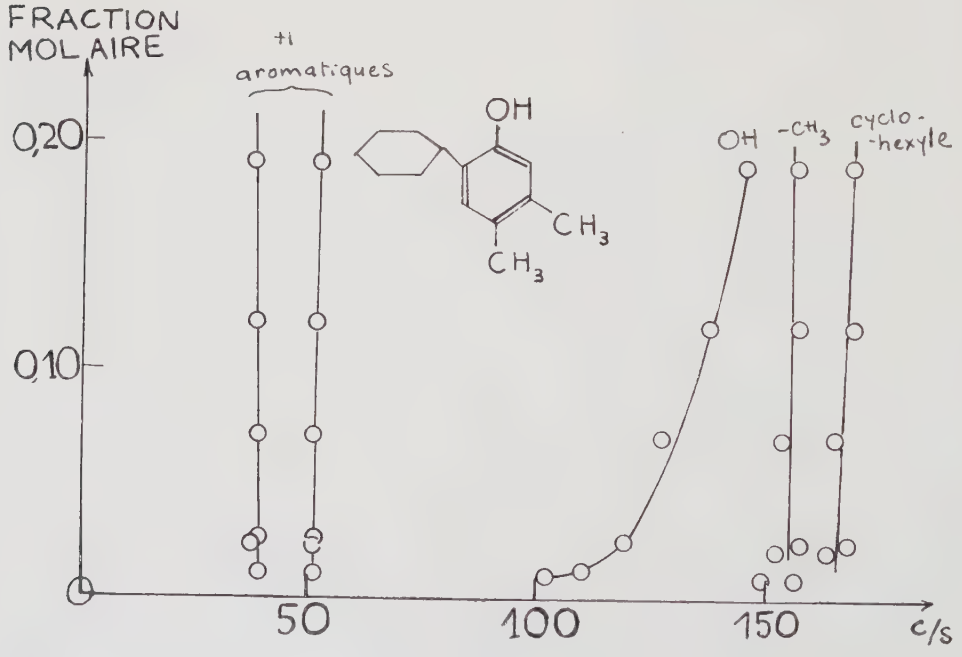


FIG. 23. — Phénol nº 2.

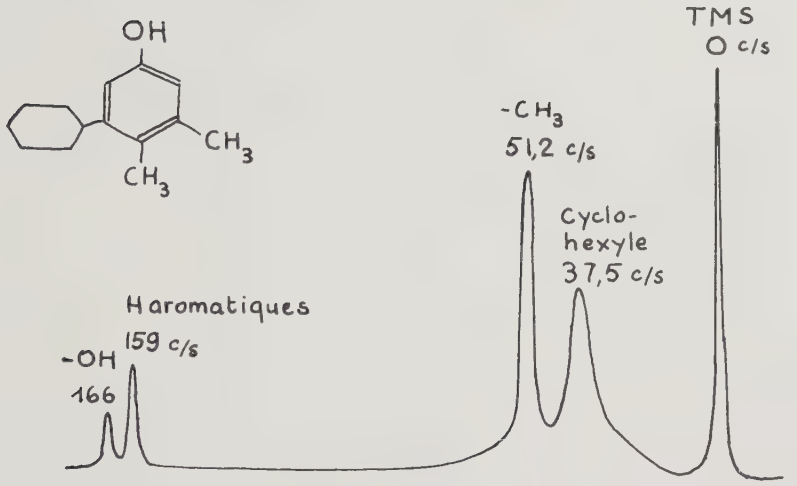


FIG. 24. — Phénol n° 3.

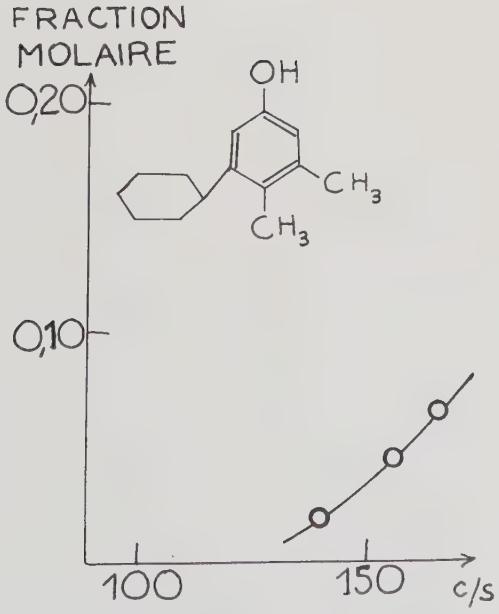


FIG. 25. — Phénol n° 3.

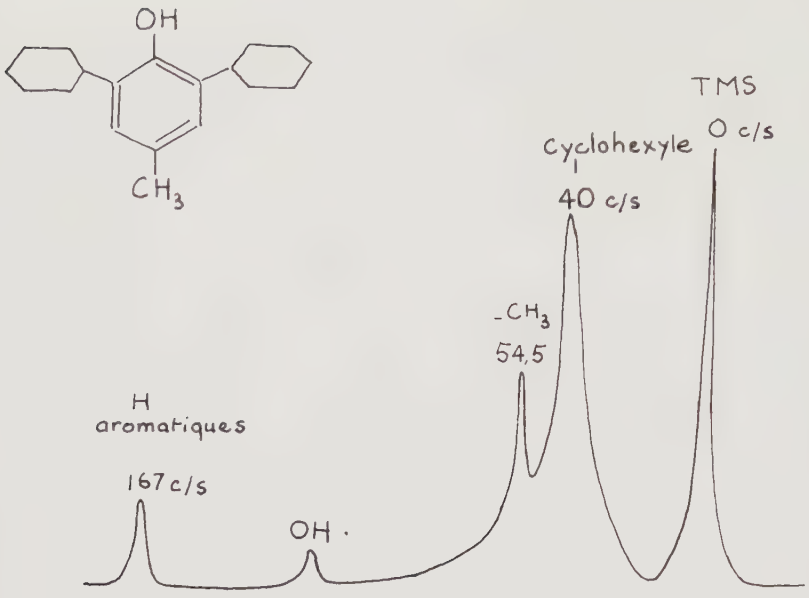


FIG. 26. — Phénol n° 4.

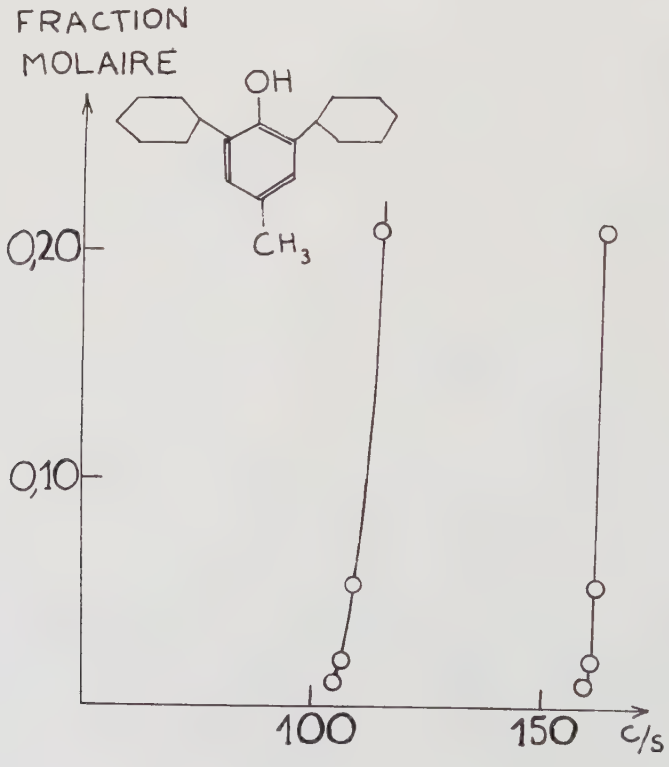


FIG. 27. — Phénol n° 4.

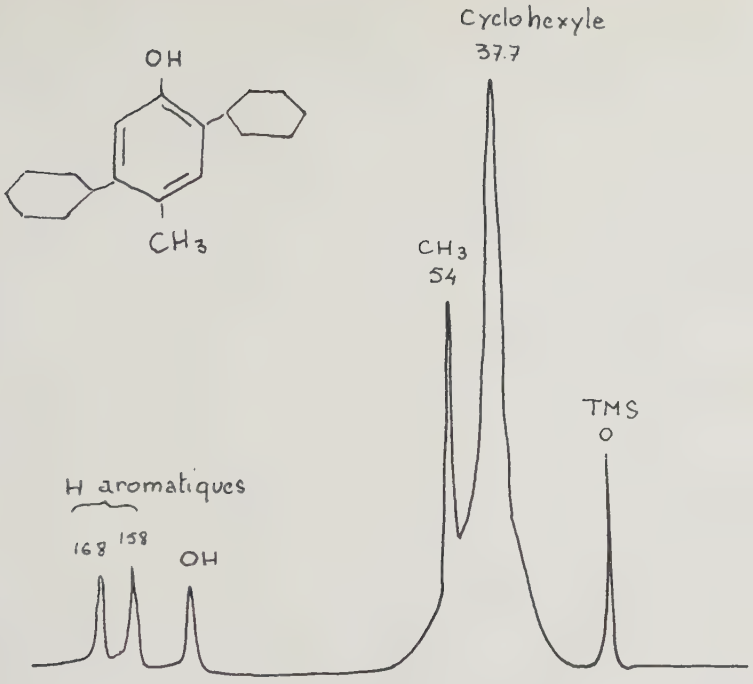


FIG. 28. — Phénol nº 5.

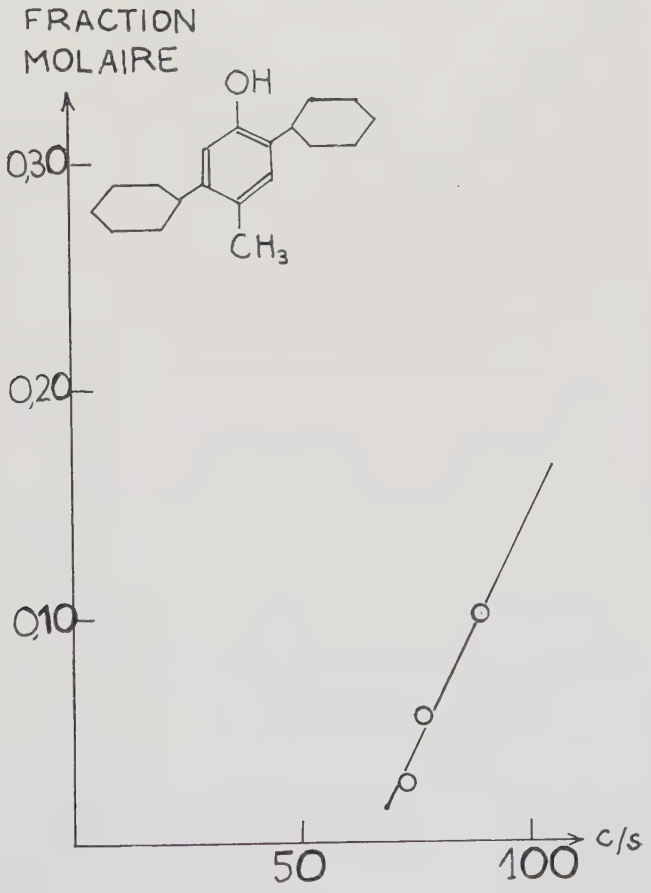


FIG. 29. — Phénol nº 5.

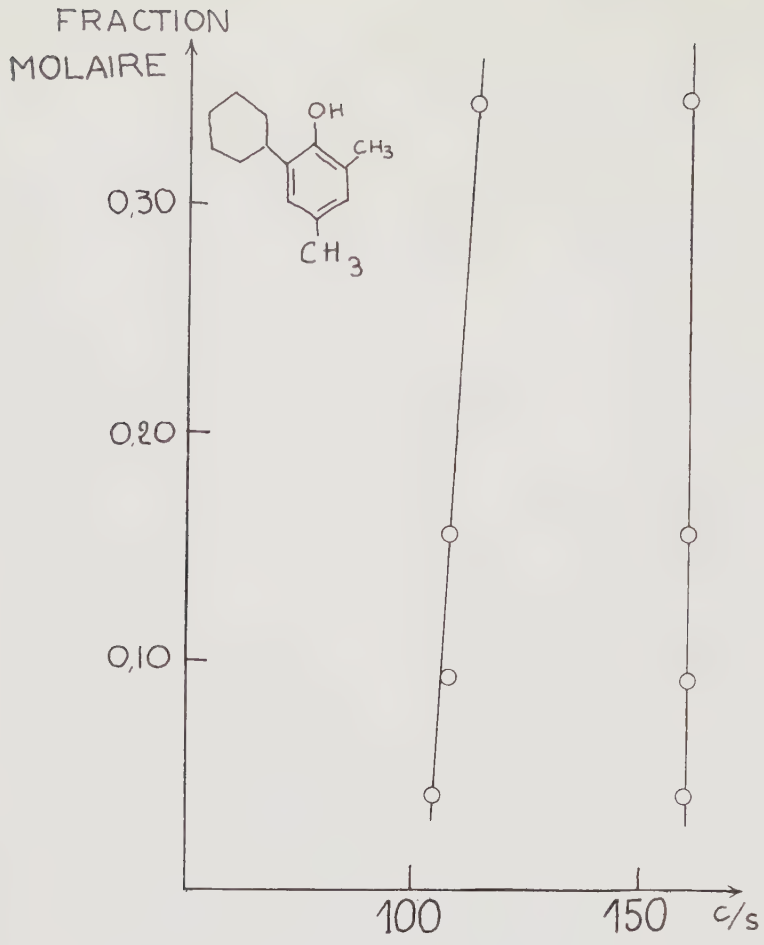


FIG. 30. — Phénol nº 6.

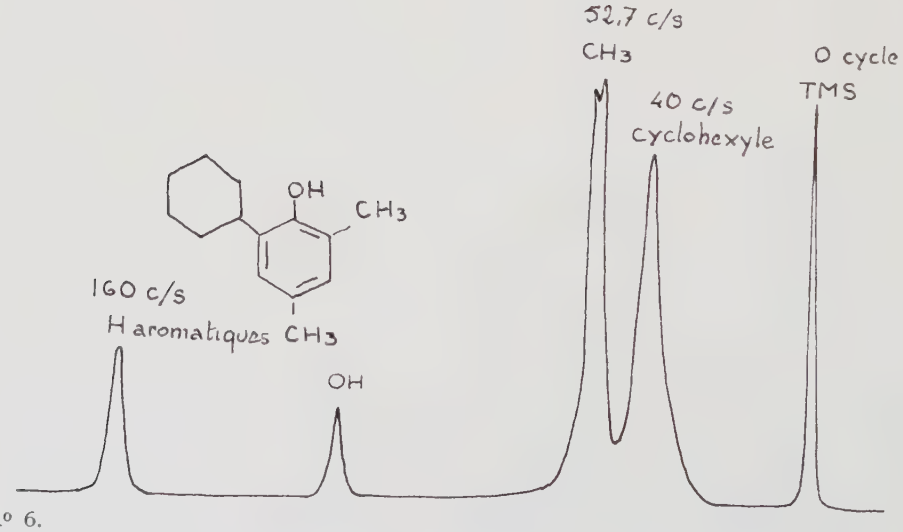


FIG. 31. — Phénol nº 6.

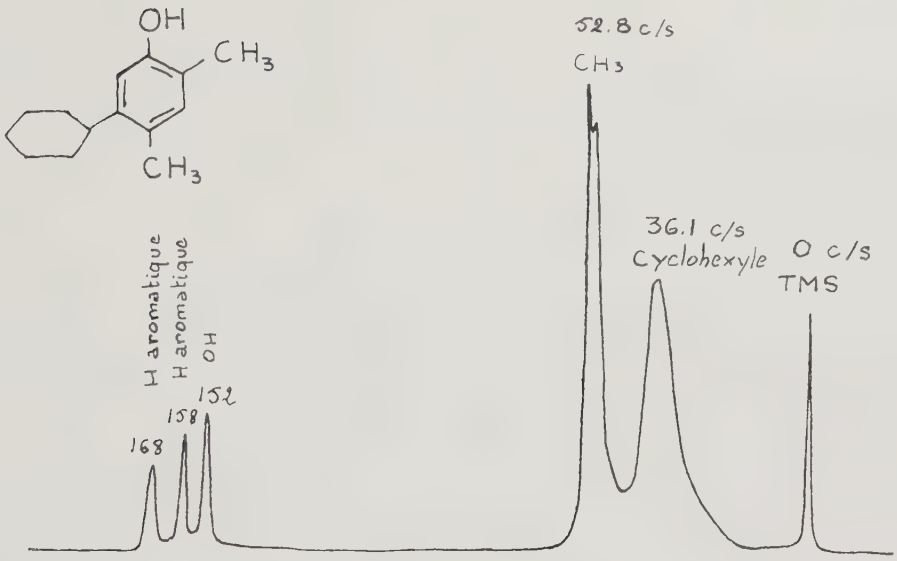


FIG. 32. — Phénol nº 7.

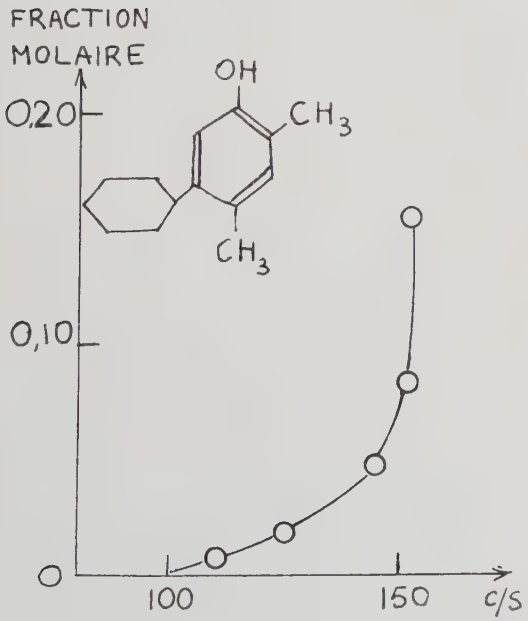


FIG. 33. — Phénol nº 7.

CONCLUSION

La résonance magnétique nucléaire se révèle le complément parfait de l'infrarouge dans l'étude des liaisons hydrogène. De plus elle apporte un élément nouveau dans le cas des phénols substitués : la possibilité de distinguer deux protons aromatiques d'après leur position sur le cycle par rapport au groupement hydroxyle.

Cette étude nous permet de soutenir l'hypothèse de G. PARC d'après laquelle la cyclohexylation en méta de phénols mono et disubstitués est possible.

En outre, nous avons été amenés, pour des raisons de commodité, à préciser dans quelles conditions l'emploi du TMS comme standard interne est possible en présence de noyaux aromatiques et quelle est l'importance de l'effet du cycle sur la position absolue de la raie du standard interne : à 0,05 p. p. m. près, l'effet de cycle déplace également les raies du TMS des protons aromatiques et des groupements de substitution. Par conséquent, le TMS standard interne pourra être utilisé chaque fois que nous aurons à mesurer des déplacements relatifs assez grands pour que cette erreur de 0,05 p. p. m. soit négligeable.

Manuscrit reçu en septembre 1961.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ANDREW (E. R.). — Nuclear Magnetic Resonance. *Cambridge University Press.* New York, 1955.
(2) ARNOLD (J. T.) et PACKARD (M. E.). — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1608.
(3) ARNOLD (J. T.). — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 136.
(4) BARBIER (C.), DELMAU (J.) et BENE (G.). — *J. Chem. Phys.*, **58**, 7-8.
(5) BECKER (E. D.), LIDDEL (U.) et SHOOLERY (J. N.). — *J. Mol. Spectroscopy*, 1958, **2**, 1.
(6) GUTOWSKY (H. S.) et SAIKA. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **21**, 1688.
(7) PARC (G.). — *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1960, **XV**, **3**, 567-597 ; **4**, 680-729.
(8) PAULING — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
(9) PIMENTEL et MC CLELLAN. — The Hydrogen Bond. *W. H. Freeman and Co*, San Francisco, 1959.
(10) POPLE (J. A.). — Hydrogen Bonding *Pergamon Press*, p. 71.
(11) POPLE (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. J.). — High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. *Mc. Graw-Hill Book Company*, Inc. New York, 1959.
(12) PROCTOR (W. G.) et YU (F. C.). — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 717.
(13) SCHNEIDER (W. G.), BERNSTEIN (H. J.) et POPLE (J. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 601.
(14) TIERS (G. V. D.). — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1151.
(15) VAN VLECK (J. H.). — Electric and Magnetic Susceptibilities. *Oxford University Press*, New York, 1932.
(16) WEINBERG (I.) et MC ZIMMERMAN (J. R.). — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 748.
(17) ZIMMERMAN (J. R.) et FOSTER (M. R.). — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 282.

Livres généraux.

(18) FREYMANN (R.) et SOUTIF (M.). — La Spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. *Dunod*, Paris, 1960.
(19) JACKMAN (L. M.). — Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. *Pergamon Press London*, 1959.
(20) POPLE (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. J.). — High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. *Mc. Graw-Hill Book Company, Inc.*, New York, 1959.
(21) ROBERTS (J. D.). — Nuclear Magnetic Resonance. Applications to organic chemistry. *Mc. Graw-Hill. Book Company, Inc.*, 1959.

Vu :

Les membres du Jury :

MM. Janin

Grandmontagne

Asch

Béné

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen,

l'Assesseur

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 21 février 1962

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. FÉVRIER 1962 — DÉPOT LÉGAL 1er TRIMESTRE 1962

N° D'ORDRE CHEZ L'IMPRIMEUR : 7109 — N° D'ORDRE CHEZ L'ÉDITEUR : 244